RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 *agosto* 1909.

Matematica. — *Sopra certe equazioni integrali.* Nota del Socio S. PINCHERLE.

Nel fascicolo del 16 maggio a. c. di questi Rendiconti (pag. 493 e seg.) il dott. U. Crudeli ha pubblicato un contributo alla risoluzione dell'equazione funzionale:

$$(1) \qquad \varphi(y) - z\int_a^b \left\{ A(x,y)\frac{d\varphi(x)}{dx} + B(x,y)\,\varphi(x) \right\} dx = f(y),$$

che, come avverte l'A., era stata studiata dai professori Fubini e Lauricella per il caso di $z = 1$.

La soluzione dell'equazione (1), data dal dott. Crudeli, è espressa da una serie di potenze del parametro z, i cui coefficienti sono le iterate dell'operazione rappresentata dall'integrazione definita che figura nell'equazione stessa, operazione e iterate che vanno applicate alla funzione nota $f(y)$. Ora, non mi sembra fuori di luogo di fare notare come codesta serie non sia altro che la

$$(2) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} z^n A^n(f)$$

che ho proposta [1] per la risoluzione dell'equazione

$$(3) \qquad \varphi - zA(\varphi) = f,$$

[1] Rendic. della R. Accad. dei Lincei, ser. 5ª, t. XIV, 1905, pag. 366; Mem. della R. Accad. delle Scienze di Bologna, ser. 6ª, t. III, 1906.

dove A è un'operazione lineare univoca e continua qualunque, tale che per gli elementi f dello spazio funzionale che si considera sia

$$|A^n(f)| < \frac{1}{g^n},$$

dove g è un numero positivo. La validità dello sviluppo (2) ha luogo sotto la condizione

(4) $$|z| < g.$$

Che l'operazione che figura in (1), cioè

$$A = \int_a^b \left\{ A(x, y) \frac{d\varphi(x)}{dx} + B(x, y)\, \varphi(x) \right\} dx$$

goda delle proprietà indicate, risulta manifesto dalle condizioni poste dall'A. all'inizio della sua Nota e dal principio della pag. 495.

La serie della forma (2) serve anche, in modo analogo, alla risoluzione dell'equazione funzionale più generale:

(5) $$\varphi(y) - z \int_a^b \sum_{\nu=0}^{m} A_\nu(x, y) \frac{d^\nu \varphi(x)}{dx^\nu} dx = f(y),$$

le $A_\nu(x, y)$ essendo funzioni soggette alle solite condizioni.

Non si deve però omettere una avvertenza essenziale: se la serie (2) ha il vantaggio di mostrare il carattere analitico della soluzione dell'equazione (3), e se ne fornisce effettivamente la soluzione e ne prova l'unicità per valori del parametro z abbastanza piccoli in valore assoluto, occorrono, come è ben noto, altri sussidî per prolungare la soluzione ai valori di z non soddisfacenti alla (4). Ed è appunto nel fornire un tale sussidio che risiede l'importanza del metodo di Fredholm per la sua classica equazione funzionale — la (5) in cui è supposto $m = 0$ [1]. Ora, che questo metodo sia estensibile dall'equazione di Fredholm all'equazione (5) e quindi anche alla (1), è mostrato in un notevole lavoro di E. Bounitzky [2] evidentemente sfuggito al dott. Crudeli; a dir vero, il Bounitzky tratta l'equazione (5) per il caso di $z = 1$, ma l'estensione a z qualunque e la conseguente formazione della funzione analitica che dà la soluzione al variare di z, non presenta alcuna difficoltà.

(1) Circa ad ipotesi che permettono il prolungamento della funzione analitica definita dalla serie (4) nel caso di operazioni lineari generali, v. la citata Memoria del t. III. delle Mem. dell'Accademia di Bologna.

(2) Bulletin des Sciences mathématiques, ser. 2ª, t. XXXII, pag. 14 (1908).

Chimica-fisica. — *Sul trasporto elettrico del glicogeno (e dell'amido)* [1]. Nota del Corrispondente F. Bottazzi.

Quincke [2] osservò che, dei granuli di amido sospesi in acqua, quelli aderenti o vicini alla parete del tubo si muovevano verso l'elettrodo negativo, mentre quelli che erano nel mezzo del tubo migravano nella direzione anodica. Con correnti più forti, però, vide che anche i granuli parietali presentavano spostamento anodico. La migrazione anodica dell'amido fu poi constatata da Cohen [3], da Bredig [4] e da altri [5].

Il glicoceno non pare che sia stato finora speciale oggetto di ricerche di trasporto elettrico [6]. Tuttavia, del glicogeno e dell'amido Hardy [7] dice: « One has relatively isoelectric hydrosols such as those of glycogen and starch ..... ». Secondo questo autore, dunque, il glicogeno e l'amido sottoposti all'azione di un forte campo elettrico non si sposterebbero, o quasi, nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

Le mie ricerche hanno dato risultati che in parte non s'accordano con le parole di Hardy, e in parte completano le conoscenze che si possedevano al riguardo.

Il glicogeno da me usato fu preparato dal fegato di cani, secondo il metodo di Pflüger, purificato (precipitato e sciolto 14 volte), e dializzato in budello di pergamena artificiale, per circa un anno, contro acqua distillata satura di cloroformio o di toluolo.

Durante la dialisi, avvenne precipitazione al fondo dei dializzatori di un materiale grigiastro, praticamente insolubile nei comuni solventi. In porzioni della soluzione di glicogeno, già dializzata, messe di nuovo a dializzare separatamente in dializzatori di « viscose » Leune, col progredire della dialisi apparisce, e poi aumenta man mano, un precipitato analogo. Il precipitato dà la reazione del Fe e del P. Probabilmente si tratta di una nucleina ferruginosa (del genere di quella che suole essere isolata dal fegato), di cui è inquinato il glicogeno e che poi precipita durante la dialisi prolungata.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Pogg. Ann., CXIII, 513, 1861.

(3) Zeitschr. f. Elekthroch., IV, 63, 1897.

(4) Physik. Zeitschr., II, 508, 1900.

(5) Ved. A. Müller, *Allgem. Chemie der Kolloide*. Leipzig, 1907, pagg. 42-45.

(6) Nè nel libro sopra citato di A. Müller, nè in quello recentissimo di Wo. Ostwald (*Grundriss der Kolloidchemie*. Dresden, 1909), è fatta menzione del glicogeno.

(7) Journal of Physiol., XXXIII, 257, 1905-6.

Anche la Gatin-Gruzewska (1) dice di aver trovato Fe nelle ceneri del suo « glicogeno puro »; ma ella crede che derivi dalla KOH, che sempre ne contiene.

Dal suo lavoro non risulta che ella abbia dializzato a lungo il glicogeno, altrimenti avrebbe veduto anch'ella il precipitato di cui parlo (2).

Nemmeno E. von Knaff-Lenz (3) ha dializzato il glicogeno da lui preparato secondo il metodo di Brücke.

La soluzione d'amido da me usata, era una soluzione 1 % di amido cosiddetto puro del commercio, scaldata per un'ora a bagnomaria bollente, raffreddata, filtrata e dializzata in budello di pergamena artificiale per due mesi, contro acqua satura di toluolo (uno strato di toluolo copriva sempre l'acqua distillata del vaso, e la soluzione d'amido, nel dializzatore).

Ambedue le soluzioni erano opalescenti. Ma mentre quella di glicogeno non presentava, al microscopio, particelle sospese visibili, nemmeno dopo colorazione con l'iodio, la soluzione d'amido ne presentava ancora molte, che apparivano come granellini minutissimi d'amido.

Bisogna qui notare che l'amido così detto puro, tale in realtà non è; esso contiene certamente sostanze proteiche vegetali, non fossero altre che quelle che fanno parte dei grani. Il glicogeno invece era purissimo, probabilmente più di quello della Gatin-Gruzewska, per effetto della lunghissima dialisi a cui era stato sottoposto, e della separazione ripetutamente fatta del precipitato sopra detto.

La soluzione di glicogeno aveva una conduttività elettrica (a 20° C) dell'ordine di 30×10^{-6}.

Le ricerche di « trasporto elettrico » furono fatte con l'apparecchino rappresentato nella fig. 2 della mia Nota testè pubblicata (4).

Per eliminare il cloroformio o il toluolo sciolto nelle soluzioni colloidali e adsorbito dai colloidi, ho scaldato a bagno-maria, per 2-3 ore, le soluzioni, e altre volte le ho sottoposte per più ore al vuoto.

I risultati di più di una cinquantina di esperimenti possono essere riassunti nelle seguenti brevi proposizioni:

1. Sottoposti all'azione di un campo elettrico di circa 5 volta per centimetro ($^1/_{10}$ di milliampère), il glicogeno e l'amido si spostano verso l'anodo.

(1) Pflüger's Arch., CII, 569, 1904.

(2) In verità, ella ha veduto che, in soluzioni variamente concentrate del suo glicogeno, conservate in tubi chiusi, gli strati inferiori divenivano più concentrati dei superiori, anche se le soluzioni erano diluite; ma ciò dimostra solamente che il glicogeno ha una tendenza a precipitare dalle sue soluzioni, e non ha niente che fare col precipitato da me osservato.

(3) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XLVI, 3, 293, 1905.

(4) Questi Rendiconti, XVIII, 16 maggio 1909, pag. 487.

Già dopo 12 ore l'acqua distillata del vaso in cui era immerso l'elettrodo positivo presentava una cospicua opalescenza. Con la reazione dell'iodo, poteva scoprirsi la presenza del glicogeno o dell'amido nel vaso I, anche prima di 12 ore. Mai ho osservato spostamento dei due colloidi verso il catodo, nemmeno in traccia.

2. Acidificata la soluzione di glicogeno con HCl o con H_2SO_4 $\frac{n}{10}$, in quantità tale da avere una acidità totale della soluzione pari a $\frac{1}{100}$ n, $\frac{1}{200}$ n e $\frac{1}{500}$ n, il glicogeno, senza perdere alcuna delle altre sue proprietà, perde assolutamente quella di migrare dal vaso medio verso l'uno o l'altro dei due vasi in cui sono immersi gli elettrodi. Esso non si sposta più verso l'anodo, ma non acquista nemmeno, per quanto a lungo si faccia durare il passaggio della corrente, la proprietà di spostarsi verso il catodo. Esso presenta quindi un comportamento diverso da quello delle albumine e della gelatina, che in simili condizioni assumono cariche elettriche nettamente positive e migrano abbondantemente verso il catodo. In altre parole, *il glicogeno, in presenza di acidi minerali diluiti, non assume cariche elettropositive; e oltre a ciò, cessa anche di essere un colloide elettronegativo, viene cioè scaricato, diventa isoelettrico.*

3. Fatti esperimenti analoghi, variando solamente la specie di elettrolito aggiunto alla soluzione di glicogeno; aggiungendo, cioè, alcali (NaOH) o sali neutri (NaCl, KCl, $CaCl_2$), in quantità tali da avere soluzioni della concentrazione totale $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ o $\frac{1}{500}$ n; ebbi sempre lo stesso risultato, che cioè *il glicogeno perdeva la proprietà di spostarsi nell'una o nell'altra direzione.* Il divenire isoelettrico del glicogeno nella soluzione alcalinizzata è un fenomeno tanto più singolare, in quanto che esso nella soluzione pura già si sposta, come un colloide elettronegativo, verso l'anodo.

4. L'amido, invece, si comporta come le proteine e la gelatina: in soluzione acida migra verso il catodo, in soluzione alcalina migra verso l'anodo, in soluzione contenente sali neutri non si sposta nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

In qualche caso, però, il risultato fu alquanto anomalo, perchè p. es., trovai una traccia d'amido là dove teoricamente non doveva migrare.

Io credo che il comportarsi dell'amido diversamente dal glicogeno e come le proteine, nelle soluzioni acide e alcaline, e l'anomalia accennata, dipendano dal fatto che l'amido non era puro, come il glicogeno, ma conteneva certamente quantità più o meno grandi di proteine vegetali.

La differenza fra i miei risultati e quelli di Hardy, circa il trasporto elettrico del glicogeno, verosimilmente dipende dal fatto che il glicogeno

usato da Hardy era meno puro del mio; basta infatti una traccia d'un elettrolito qualsiasi per abolire il trasporto elettrico di esso.

Come gli elettroliti producano questo effetto, non è facile dire; in ogni modo, discuterò questo problema in un'altra mia pubblicazione.

Per ora mi basti rilevare che un fatto simile non poteva essere osservato lavorando sui colloidi metallici o anorganici in generale, perchè questi precipitano a ogni aggiunta di elettrolito; e d'altro canto era notissimo che i colloidi proteici assumono cariche elettropositive negli acidi ed elettronegative negli alcali. Il fatto non poteva essere osservato che in un colloide, qual'è il glicogeno, stabilissimo sia in presenza, sia in assenza di elettroliti, e che, come hanno mostrato le mie ricerche, non assume cariche nè elettropositive nè elettronegative.

Come si vede, quindi, il problema da discutere è in realtà doppio: 1) in che modo gli elettroliti (acidi, basi, sali neutri), aggiunti a una soluzione acquosa di glicogeno purissimo, ne aboliscono il trasporto anodico, che esso normalmente presenta; 2) come mai, se il glicogeno purissimo presenta già un trasporto anodico, vale a dire si mostra fornito di cariche elettronegative, l'aggiunta di acidi diversi in qualsiasi proporzione non è capace di conferirgli cariche elettropositive e quindi di invertire la direzione del suo trasporto.

Chimica. — *Sulle relazioni del α-benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate* (1). Nota di R. Ciusa e U. Pestalozza, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il benzalfenilidrazone I sta in relazione con due altre sostanze: la benzolazoanilide II e la benzilidenbenzilamina III

$C_6H_5CH:N.NHC_6H_5$ (I) $\quad C_6H_5N:N.NHC_6H_5$ (II) $\quad C_6H_5CH:NCH_2C_6H_5$ (III)

colle quali, per le ben note ricerche di Bruni, esso deve essere isomorfo.

Il benzalfenilidrazone esiste, come è noto, in due modificazioni: l'α-idrazone (PF 156°), ed il β-idrazone (PF 136°), ai quali spetta rispettivamente la configurazione:

$$C_6H_5CH \underset{\text{N}\cdot NHC_6H_5}{\overset{\|}{}} \quad \rightleftharpoons \quad C_6H_5CH \underset{C_6H_5NH.N}{\overset{\|}{}}$$

α-idrazone $\qquad$ β-idrazone

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

L'α-idrazone è il più stabile ed è quello che si ottiene per azione della fenilidrazina sulla benzaldeide; il β-idrazone si ottiene, come ha trovato J. Thiele, dall'α-idrazone per azione dell'anidride acetica, è assai instabile e si trasforma colla massima facilità nella modificazione ordinaria, l'α-idrazone (1).

L'isomorfismo fra l'α-benzalidrazone e la benzalidenbenzilamina fu dimostrata da M. Padoa (2). Per il diazoamidobenzolo, la questione fu risolta ricorrendo all'artificio di far cristallizzare l'α-idrazone da una soluzione non satura di diazoamidobenzolo in ligroino: in questa maniera si ottennero dei cristalli omogenei colorati in giallo od in giallo-bruno a seconda della concentrazione della soluzione di diazoamidobenzolo. che costituivano evidentemente la soluzione solida, e contenevano in due esperienze rispettivamente 1,57 e 4,92 % di diazoamidobenzolo (3) e fondevano a 155° e 152°. Alla benzilidenbenzilamina ed alla benzolazoanilide (diazoamidobenzolo) debbono spettare quindi rispettivamente le formule

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \| \\ N.CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ N.NHC_6H_5 \end{array},$$

ciò che sta in accordo con quanto si ammetteva sinora. Il diazoamidobenzolo può esistere infatti in due modificazioni: una, il comune diazoamidobenzolo stabile (PF 96°); l'altra quello, instabile (punto di esplosione 75°). A questi due corpi A. Hantzsch aveva assegnato, in seguito alle sue considerazioni sulle isomerie dei composti diazoici, rispettivamente le formule (4)

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ NNHC_6H_5 \end{array}$$

Benzolantidiazoanilide (PF 96°)

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5HNN \end{array}$$

Benzolsindiazoanilide

Per ciò che si riferisce alla configurazione delle basi di Schiff, l'unico criterio che può servire a stabilirla è la formazione di soluzioni solide con corpi di configurazione già nota. Bruni è riuscito in tal modo ad assegnare alla benzilidenanilina la configurazione *trans* (5)

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array}$$

che sembrerebbe dunque la configurazione ordinaria delle basi di Schiff (6).

(1) J. Thiele e R. Howson Pickard, Berichte, *31*, 1249.

(2) Questi Rendiconti, XVIII, 1°, 694.

(3) Queste esperienze furono eseguite assieme col dottor Padoa (l. c.) che ha anche descritto più dettagliatamente le esperienze.

(4) Berichte, *27*, 1857.

(5) Gazz. Chim. It., *34*, 2°, 464, (1904).

(6) Vedi, per la conoscenza dell'argomento, A. Hantzsch e O. Schwale, B. *34*, 822; le stesso e R. Witz, B. *34*, 841.

Abbiamo pur voluto vedere se tra l'α-benzalidrazone ed il diazoamidobenzolo (PF 96°), che si può considerare come il fenilidrazone del nitrosobenzolo (1), fosse possibile riscontrare un'analogia nel contegno chimico.

Coll'acido picrico e col cloruro di picrile si ottennero infatti, in soluzione benzolica, i rispettivi composti d'addizione colorati intensamente in bruno, come i corrispondenti composti degli aldeidofenilidrazoni aromatici, ma che sono quanto mai instabili.

Per azione invece dell'acido picrico (una mol.) in soluzione alcoolica (alcool a 96°) sul diazoamidobenzolo (una mol.), si ha immediatamente un precipitato bruno polveroso (del picrato?) che in pochi minuti sparisce e si trasforma in un precipitato formato da aghi appiattiti lucenti, che altro non sono se non il picrato di diazobenzolo (punto di esplosione 85°):

gr. 0,0972 di sost. diedero cc. di N 17,6 misurati a 12° e 756 mm.
gr. 0,1074 » » » » 19,5 » 10,5° e 744 »

$C_6H_5N_2OC_6H_2(NO_2)_3$ Calc. N 21,02 Trovato 21,38; 21,24.

Questo metodo potrebbe servire a preparare comodamente, ed in brevissimo tempo, il picrato di diazobenzolo.

Evidentemente l'acido picrico agisce sul diazoamidobenzolo, come agisce per es. l'acido cloridrico

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2HCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2.HCl$$

Abbiamo voluto studiare l'azione del nitrato d'amile e dell'ossido di mercurio, per vedere se era possibile ottenere in questa maniera, analogamente a quanto accade per il benzalfenilidrazone (2), dei prodotti d'ossidazione, contenenti in questo caso una catena di 6 atomi di azoto:

$$2C_6H_5CH{:}N.NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{matrix} C_6H_5CH{:}N.N.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH{:}N.N.C_6H_5 \end{matrix}$$

$$2C_6H_5N{:}N.NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{matrix} C_6H_5N{:}N.N.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N{:}N.N.C_6H_5 \end{matrix}$$

(1) Per azione della fenilidrazina sul nitrosobenzolo, si ottiene sì diazoamidobenzolo

$$C_6H_5NO + H_2N.NHC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N{:}N.NHC_6H_5$$

ma solamente come prodotto secondario; come prodotto principale si ottiene invece il diazoossiamidobenzolo

$$C_6H_5.N{:}N.NHC_6H_5.$$
$$\overset{|}{O}$$

Bamberger e Stiegelmann. B. *32*, 3554.

(2) Vedi i lavori di G. Minunni e allievi, Gazz. Chim., annate 1892-1899; e H. v. Pechmann, B. *26*, 1045.

Col nitrito d'amile, la reazione è molto complessa: l'unico prodotto che siamo riusciti ad identificare è il nitrato di diazobenzolo. Questa sostanza si ottiene aggiungendo alla soluzione eterea di diazoamidobenzolo il nitrito di amile e lasciando a sè il miscuglio della reazione. Si separa in tal modo il nitrato di diazobenzolo sotto forma di una polvere cristallina (P. esplosione 90°) solubile in acqua.

gr. 0,1258 di sost. diedero gr. 0,1976 di CO_2 e gr. 0,0420 di H_2O

$C_6H_5N_2ONO_2$	Calc. C: 43,11	H: 3,00
	Trovato » 42,83	» 3,70

Per copulazione con β-naftolo, si ottenne in soluzione alcalina il benzolazo-β-naftolo (PF 134°).

L'ossido di mercurio fu fatto agire sul diazoamidobenzolo in soluzione cloroformica scaldando a ricadere per mezz'ora. Non si ebbe alcuna riduzione dell'ossido di mercurio: si notò invece che l'ossido aumentava di volume e diventava più giallo. Si decantò il cloroformio, ed il residuo si fece bollire con molto benzolo, in cui la nuova sostanza è un poco solubile a caldo. Per raffreddamento della soluzione benzolica filtrata si ottennero degli aghetti giallo-oro fondenti a 232°, che all'analisi diedero dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un sale mercurico del diazoamidobenzolo:

gr. 0,2099 di sost. diedero gr. 0,0828 di HgS
gr. 0,1556 di sost. diedero 19,7 cc. di N misurato a 23° e 762

$(C_6H_5N_3C_6H_5)_2Hg$	Calc. Hg 33,74	; N 14,18
	Trovato » 33,99	» 14,29

Questo diverso contegno del diazoamidobenzolo dal benzalidrazone corrisponde al carattere acido dei diazoamidocorpi, di fronte a quello debolmente basico degli idrazoni.

Non disperiamo di giungere al prodotto di ossidazione contenente la catena di sei atomi d'azoto, per altre vie (1).

(1) Nel corso di alcune nostre ricerche sui diazoamidocorpi, abbiamo avuto occasione di determinare il peso molecolare del diazoamidobenzolo in azoossibenzolo: i valori trovati sono normali.

Solv.	Sostanza	Conc.	Δ	PM (K = 85)
7,095	0,0410	0,5779	0,275	178,6
»	0,0874	1,2320	0,600	174,5
»	0,1546	2,1790	0,985	187,8
»	0,2068	2,91	1,315	188,1

$C_6H_5N_3HC_6H_5 = 197$

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* [1]. Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

1. In una precedente Nota, pubblicata nei Rendiconti di questa Accademia [2], io ho riferito alcune determinazioni del peso molecolare del selenio in soluzioni di iodio: comunico ora il risultato di analoghe ricerche eseguite in soluzione di cloruro mercurico fuso.

Il cloruro mercurico, introdotto da Beckmann [3] in crioscopia, può servire come solvente per gli elementi del gruppo dello zolfo: le soluzioni posseggono il colore caratteristico degli elementi stessi, e cioè giallo per lo zolfo e rossastro per il selenio: il tellurio, come si vedrà, non si scioglie inalterato.

Prima di procedere alle determinazioni del peso molecolare, ho creduto necessario di studiare l'equilibrio di solubilità (Lösungsgleichgewicht) tra i componenti dei miscugli binarî $HgCl_2 — S$, $HgCl_2 — Se$, e dimostrare l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto.

Dall'esame dei diagrammi (figg. 1 e 2) e dei dati riassunti nelle tabelle I e II, risulta che la solubilità dei componenti non è reciproca: il cloruro mercurico fuso scioglie lo zolfo e il selenio, ma non si scioglie, praticamente almeno, in questi metalloidi. Il primo punto d'arresto T_1 è la temperatura di congelamento della soluzione (avente la concentrazione massima) che può esistere in presenza del metalloide fuso; T_2 è il punto di congelamento del metalloide stesso [4].

Pel tellurio non è possibile di determinare il diagramma di solubilità: si osserva soltanto un tratto di rapida discesa del punto di congelamento oltre cui non si riescono a realizzare arresti termometrici sicuri.

Varie sono le ragioni che inducono a ritenere l'assenza di reazioni chimiche tra lo zolfo o il selenio e il cloruro mercurico; anzitutto la natura

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

[2] Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389. Cfr. anche Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

[3] Z. f. anorg. Chem., 55, pag. 175, (1907).

[4] Cfr. le curve analoghe di F. Doerinkel (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 185) e C. H. Matewson (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 191) per i sistemi Cu — Tl e Mg — Na.

della curva di equilibrio, e precisamente la presenza nel sistema del metalloide fuso e libero.

Inoltre ho potuto stabilire che nei miscugli che gelano tra A e T_1 non è contenuto alcun prodotto di reazione (calomelano, seleniuro di mercurio, cloruro di selenio e simili) e che da essi è possibile separare quantitativamente, per semplice lisciviazione con acqua, il selenio inalterato.

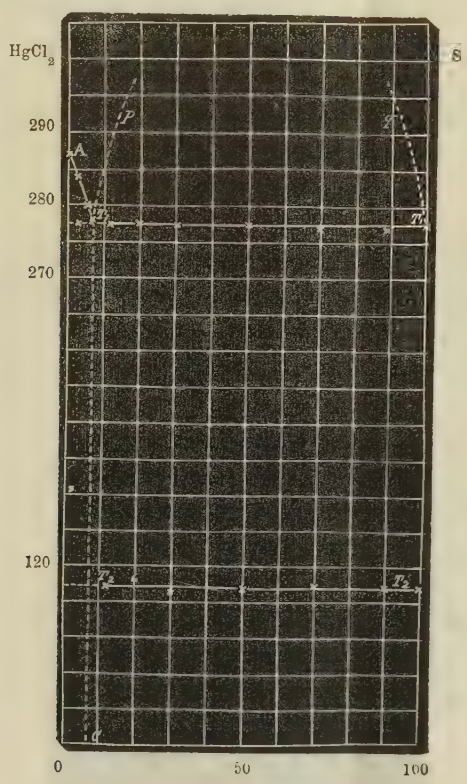


Fig. 1.

Ecco il risultato di alcune mie misure:

$HgCl_2$	Miscela Se	conc.	Se trovato	diff.
gr. 50	+ gr. 0,2594	0,5188	gr. 0,2589	— 0,0005
gr. 50	+ gr. 0,4033	0,8066	gr. 0,4037	+ 0,0004

Tav. I. — Sistema $HgCl_2$ — S

S °/₀ di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.344	283.9	277.5	—
4.943	280.2	—	—
6.454	278	—	—
11.5	—	277.6	117°
20	—	277.8	118
30	—	277.2	116.5
50	—	277.5	117
70	—	277	117 5
89	—	277	117.5
100	—	—	117

Tav. II. — Sistema $HgCl_2$ — Se

Se °/₀ di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.477	285.3	—	—
4.852	284	—	—
6.716	283.1	—	—
8.925	281.8	272	218.6
13.27	278.9	272.5	—
18.77	275	—	—
31	—	272.5	218
39	—	272.3	218.5
48.2	—	272.2	217.8
58	—	272.5	217.8
70	—	273	217
80	—	272	217
92	—	271.9	217.6
100	—	—	218

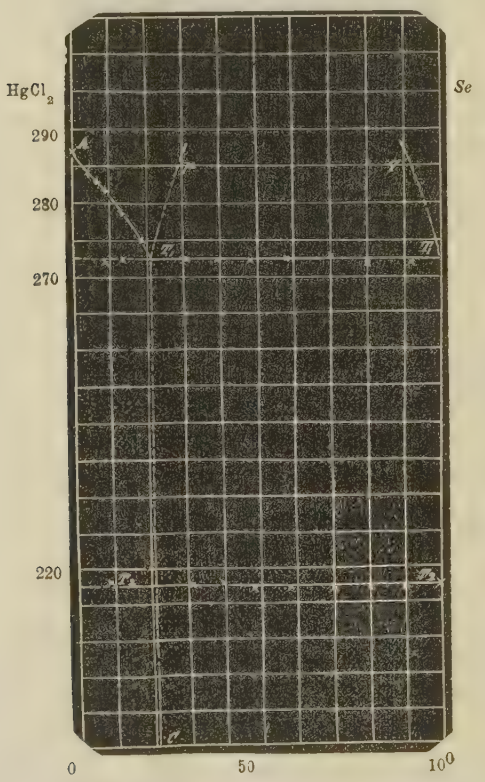


Fig. 2.

In quanto al tellurio, se da un lato i dati crioscopici non forniscono alcuna indicazione sulla natura dell'equilibrio, dall'altro l'esame analitico dei miscugli dimostra la formazione di una rilevante quantità di calomelano. Qui dunque interviene una reazione chimica, forse del tipo

$$2HgCl_2 + Te = Hg_2Cl_2 + TeCl_2,$$

la quale, poco probabile per il selenio, si verifica col tellurio, il cui carattere metallico è notevolmente accentuato.

2. Per le misure crioscopiche ho usato un apparecchio di Beckmann a bagno di paraffina e con manicotto di rame isolato con amianto. Il cloruro mercurico proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e fondeva a 287°,5 (non corr.).

Nelle seguenti tabelle riporto il risultato delle determinazioni crioscopiche.

Solfo $S_8 = 256$.

Conc. %	Δ	PM $k = 340$
0,5174	0,70	252
1,2150	1,53	270
0,8291	1,10	256,2

Selenio $Se_8 = 633,6$.

0,2713	0,32	288,2
0,5727	0 55	354
2,0820	1,48	480
0,3316	0,36	324,4
0,6870	0,61	383
1,0410	0,88	402,2
1,6060	1,30	420
2,4680	1,81	463,7
0,1668	0,20	283,4
0,5437	0,53	348,8
1,1630	1,00	404,6
2,5440	1,66	465,1
0.1620	0,20	275,4
2,7250	1,88	492,8
0,1369	0,18	258,5
0,3298	0,34	329
3,886	2,35	562,3
5,1650	3,01	583,4
(7,2)	(3,9)	(627,7)
(9,8)	(5,2)	(640)

I valori tra parentesi sono calcolati dai numeri della tav. II.

Tellurio $Te_2 = 255,2$.

0,1695	0,35	164,6
0,5454	1,06	179
1,1320	1,97	195,3
2,000	3,23	210,5
5,5556	8,80	214,7

Le depressioni per lo zolfo sono normali e conducono alla molecola S_8; per il selenio invece corrispondono in soluzione diluita ad una complessità molecolare oscillante tra Se_3 ed S_4, complessità che va aumentando colla concentrazione avvicinandosi al valore Se_8. Se si rappresentano i dati in un diagramma concentrazione — peso molecolare si ottiene una curva che assomiglia ad una curva di dissociazione (fig. 3).

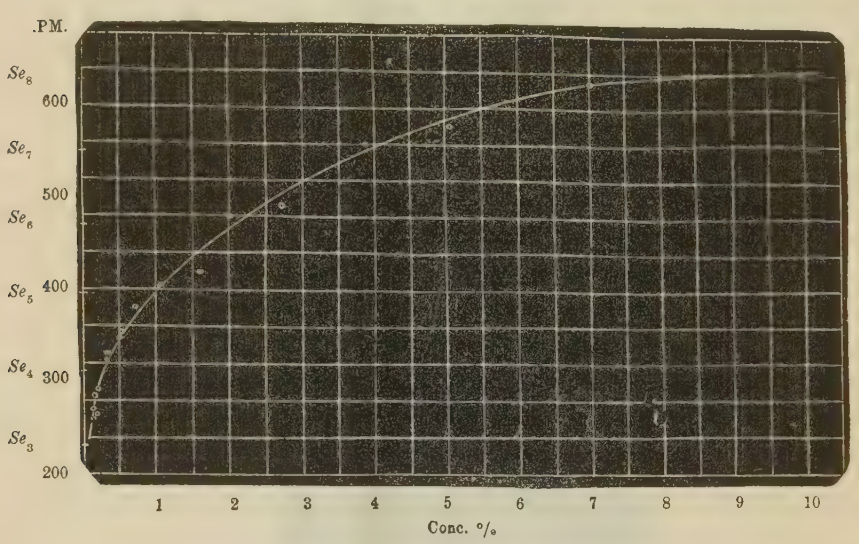


Fig 3.

Non è infatti da escludersi la possibilità che allo stato di soluzione anche gli elementi poliatomici come i composti molecolari subiscano una dissociazione graduale dovuta alla speciale azione del mezzo, alla diluizione ed alla temperatura: ma tale fenomeno, mentre è assai comune p. es. per le molecole complesse dei composti organici ossidrilati, non era stato ancora osservato in modo sicuro per gli elementi a molecola poliatomica.

Soltanto per lo zolfo le determinazioni di Timofejeff (1) e specialmente di Popoff (2) indurrebbero ad ammettere una dissociazione parziale delle mo-

(1) C. C., 1903, II, pag. 1266.
(2) C. C., 1903, II, pag. 1265.

lecole S_8 nelle soluzioni diluitissime di varî solventi (benzolo, dimetilanilina). In questo caso però il risultato delle misure si presta ad essere discusso, fra l'altro per la tenuità degli abbassamenti o degli innalzamenti osservati; nel caso del selenio invece l'andamento dei punti di congelamento è assai più conclusivo. Considerato che la curva di equilibrio non rivela alcuna anomalia di comportamento fra i due componenti; che le determinazioni furono eseguite su miscele il cui tenore in selenio non superava la concentrazione massima C; che si è stabilita l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto, io credo si possa ritenere dimostrata *la dissociazione delle molecole* Se_8 *per diluizione, in soluzione di cloruro mercurico.*

Farò notare che la dissociazione per diluizione ha, allo stato gassoso, un perfetto riscontro nella variazione della densità di vapore a temperatura costante e pressione variabile.

Se a 448° si determina la densità di vapore dello zolfo a diverse pressioni e se ne deduce il peso molecolare si trova appunto che esso aumenta coll'aumentare della pressione sino quasi a raggiungere il valore S_8. Biltz e Preuner [1] descrissero la isoterma densità-pressione relativa a questo fenomeno; la forma e la continuità della curva troverebbero, secondo gli autori, la spiegazione più naturale ammettendo che la dissociazione delle molecole S_8 proceda direttamente sino alle molecole S_2 : $S_8 \rightleftarrows 4S_2$.

Senonchè, come essi avvertono, invece di una tale reazione quaternaria, importanti ragioni teoriche parlano in favore di una decomposizioone in due stadî successivi, p. es.:

$$S_8 \rightleftarrows 2S_4 \quad \text{e} \quad S_4 \rightleftarrows 2S_2 .$$

Io non credo di avere argomenti sufficienti per stabilire nel caso, teoricamente comparabile, del selenio quanti siano e quale complessità posseggano i prodotti di dissociazione della molecola Se_8: si potrebbe ammettere per analogia che in soluzione di cloruro mercurico alle concentrazioni sperimentate le molecole Se_8, Se_4, Se_2 fossero in equilibrio fra di loro. Il valore limite Se_2 non è stato raggiunto ma è reso probabile dalle mie esperienze in iodio [2].

Per altro non si deve insistere su queste ipotesi : una conclusione sicura potrebbe trarsi soltanto da misure che permettessero una trattazione matematica, intesa a stabilire l'ordine della dissociazione [3].

Le determinazioni collo zolfo non mostrano probabile una dissociazione delle molecole S_8 almeno a concentrazioni superiori al 0,5 %: la molecola S_8 avrebbe dunque una stabilità maggiore della molecola Se_8. Questo fatto

(1) Ber. d. d. chem. Gesel., 34, pag. 2494; Z. f physik. Chem., 39, pag. 323.
(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389.
(3) Nernst. Theoretical Chemistry, pag. 444.

è in accordo con una regolarità accennata recentemente da Erdmann (1), secondo cui tra le proprietà che caratterizzano lo stato metalloidico v'è in generale la poliatomicità della molecola, mentre i metalli sono per lo più elementi a molecola monoatomica.

In ogni gruppo di elementi analoghi — come nella serie zolfo, selenio, tellurio — coll'aumentare del peso atomico aumenta il carattere elettropositivo e corrispondentemente a parità di condizioni, deve diminuire la tendenza alla complessità molecolare.

Disgraziatamente, le misure riferentisi al tellurio non permettono di completare il confronto. Per questo elemento le depressioni osservate sono intermedie a quelle richieste dalle molecole Te e Te_2 ma esse debbono attribuirsi al prodotto di una reazione tra i componenti ($HgCl_2$ e Te) piuttosto che alla grandezza molecolare della sostanza sciolta.

Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni* (2). Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Gli idrazoni dovrebbero essere delle basi terziarie-secondarie, o diterziarie; il carattere basico si conserva però solamente negli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi o idroaromatici, mentre è assai affievolito negli idrazoni aromatici. La differenza di comportamento tra le due classi di idrazoni si può facilmente vedere dal contegno coi polinitroderivati aromatici. Come ho già mostrato in alcune Note precedenti, gli idrazoni dell'aldeide propionica, dell'acetone e della canfora dànno dei picrati gialli, paragonabili a quelli delle ammine grasse (3); mentre gli idrazoni delle aldeidi aromatiche si combinano coi derivati del trinitrobenzolo per dare dei composti di addizione intensamente colorati dal rosso al bruno, e sono perciò, sotto questo aspetto, paragonabili agli indoli, carbazoli e difenilamina. Col cloruro di picrile, poi, gli idrazoni grassi reagiscono, dando luogo a picrilfenilidrazina simmetrica (4)

$$\text{Alch.CH:NNHC}_6\text{H}_5 + (\text{NO}_2)_3\,\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Alch.CHO} + \text{HCl} + (\text{NO}_2)_3\,\text{C}_6\text{H}_2\text{.NH.NHC}_6\text{H}_5\,,$$

mentre gli idrazoni aromatici, nelle stesse condizioni d'esperienza forniscono dei composti di addizione (5), sempre analogamente agli indoli, carbazoli e difenilamina.

(1) Z. f. anorg. Chem., 32, pag. 404.
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.
(3) Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 238.
(4) Id. Id.
(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 1°, 409.

Per studiare ulteriormente quest'analogia e per vedere se tra la colorazione dei prodotti di addizione e la composizione dei composti di partenza esista qualche relazione [1] ho creduto opportuno preparare e studiare altri prodotti di addizione, oltre quelli descritti nelle Note precedenti [2]. Questi prodotti saranno descritti altrove, assieme alla parte sperimentale, cui si riferisce la presente Nota. Per ciò che si riferisce alla molecola del polinitroderivato, sono più stabili e più intensamente colorati i composti colla picramide e col cloruro di picrile: riguardo poi all'altro componente sono il fenilidrazone, ed il metilfenilidrazone del piperonalio, che contiene un gruppo ossimetilenico, che dànno i prodotti più stabili e la cui colorazione è quasi nera.

I composti col cloruro di picrile si possono adoperare, meglio di quelli coll'acido picrico, a riconoscere ed a caratterizzare gli indoli [3].

Un'altra proprietà comune agli idrazoni aromatici, indoli, carbazoli e difenilamina, e che deve stare in relazione colla loro analoga costituzione, è quella di dare col cloranile, in soluzione eterea, una colorazione intensa qualche volta assai differente per sostanze di costituzione simile.

Per fare la reazione si aggiunge alla soluzione eterea della sostanza in questione un cristallino di cloranile e si scalda: quasi subito si ha la colorazione, che sempre, eccezion fatta per lo scatolo è vivacissima.

Sostanza	Colorazione
Benzalfenilidrazone	Verde
Piperonalfenilidrazone	»
m-nitrobenzalfenilidrazone	»
Cinnamilidenfenilidrazone	»
Anisalfenilidrazone	Azzurra
Piperonalmetilfenilidrazone	Verde
Benzalmetilfenilidrazone	Azzurra
Difenilamina	Verde-scura
Indolo	Rosso-bruna
α-Metilindolo	Violetta
β-Metilindolo	Roseo-sporca
n-Metilindolo	Azzurra
Pirrolo	Rosso-vino
Carbazolo	Rossa
Tetraidrocarbazolo	Violetta

(1) È mia intenzione a questo scopo studiare nel prossimo anno accademico gli spettri d'assorbimento di questi prodotti di addizione.

(2) Loc. cit.

(3) Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVI, 2°, 764.

Questa reazione cromatica, che non ho studiato ulteriormente, può essere impiegata qualche volta con vantaggio (1).

Per ciò che si riferisce alla salificazione cogli acidi minerali, bisogna osservare che gli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi dànno dei sali abbastanza stabili non colorati (2). Gli idrazoni dell'aldeidi aromatiche, che non sono stati ancora studiati sotto questo punto di vista, e le proprietà basiche dei quali sono profondamente modificate, si comportano cogli acidi minerali assai differentemente. Essi sono capaci di dare dei sali; ma questi sali sono più o meno *intensamente colorati* dal giallo al giallo-bruno. I cloridrati, che sono i più accessibili, si ottengono facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea secca degli idrazoni, sotto forma di una polvere cristallina. I cloridrati, seccati fuori del contatto dell'aria, si mantengono inalterati, cedono più o meno facilmente l'acido nel vuoto, e vengono immediatamente idrolizzati dall'acqua. Scomponendo il cloridrato del benzalidrazone a freddo con carbonato sodico, non sono riuscito a trovare traccia del β-idrazone di Thiele (3) come si poteva credere avvenisse dal caso analogo nelle ossime

Gli idrazoni dànno anche dei sali colorati coll'acido bromidrico, iodidrico, e solforico; col cloruro ferrico dànno un sale colorato in verde-scuro.

Tra la colorazione dei cloridrati e la costituzione delle aldeidi di partenza non pare vi sia una relazione molto stretta:

Aldeide di partenza	colore dell'idrazone	colore del cloridrato dell'idrazone
Benzaldeide	bianco	arancio
Anisaldeide	»	giallo
Piperonalio	»	»
Ald. cinnamica	giallo	arancio
m-Nitrobenzaldeide	rosso	»

Il che indica che molto probabilmente le cause che generano la colorazione dei cloridrati sono differenti da quelle che generano la colorazione degli idrazoni.

Se ora si considera lo schema

$$\underset{\text{incoloro}}{\text{Benzalfenilidrazone}} \longrightarrow \underset{\text{arancio}}{\text{Cloridrato}} \longrightarrow \underset{\text{rosso bruno}}{\textit{Prodotto di addizione coi derivati del trinitrobenzolo}}$$

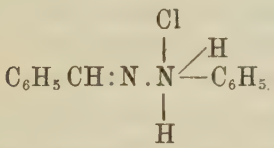
(1) Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVII, 1°, 730.

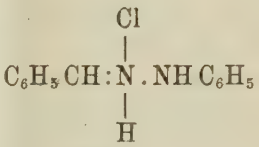
(2) F. Schmidt, Annalen d. Chemie, *352*, 305.

(3) J. Thiele e H. Pichard, Berichte *31*, 1249.

si può pensare che la colorazione intensa di questi ultimi prodotti di addizione sia una conseguenza da una parte dell'*alocromia* degli idrazoni, e dall'altra della natura stessa dei nitroderivati (1).

Questa alocromia ricorda quella delle tri-, e tetraarilidrazine (2) e delle triarilamine (3). La costituzione dei cloridrati degli idrazoni non può essere quella di un semplice sale d'ammonio





poichè tale costituzione porterebbe ad un sale incoloro, come sono incolori i sali della difenilamina e delle basi di Schiff (4).

Molto probabilmente bisognerà prendere in considerazione una struttura chinoide. Ciò è reso molto probabile anzi dal contegno degli idrazoni rispetto all'acido cloridrico gassoso a caldo. Facendo passare una corrente di HCl secco nella soluzione toluenica secca bollente del benzalidrazone, il precipitato arancio del cloridrato, acquista quasi subito una colorazione verde. Questo precipitato è formato da diverse sostanze *clorurate*, che non si riesce a separare: l'analisi del precipitato, che si può cristallizzare dall'acido acetico e fonde a 225°, porta alla formula $C_{21}H_{25}N_5Cl_2$. Non è impossibile si tratti di sostanza non pura.

Nel toluolo da cui si separa la sostanza verde si riscontrano molte sostanze fra le quali ho potuto caratterizzare il *deidrobenzalfenilidrazone* ed il *dibenzaldifenilidrotetrazone* di Minunni. Analoghi risultati si ottengono se si tratta il benzalfenilidrazone con acido cloridrico concentrato. Immediatamente si ha la colorazione arancio del cloridrato: riscaldando con precauzione, l'idrazone si scioglie completamente ed infine si sente l'odore della benzaldeide; contemporaneamente si separa una sostanza bruna, che sciolta in alcool impartisce a questo una colorazione verde-scuro e che è identica a quella che si ottiene per azione dell'acido cloridrico gassoso a caldo sulla soluzione toluenica dell'idrazone. Se ora si considera il modo di

(1) Analoghe considerazioni non si possono fare evidentemente per i composti di addizione dei polinitroderivati aromatici con gli indoli carbazoli diarilamine e composti aromatici a catena laterale propenilica (G. Bruni, G. Ch. I., vol. 34, 2°, 474) tutti egualmente colorati; sarà necessario confrontarne lo spettro d'assorbimento per decidere se la loro costituzione sia o no simile a quella dei composti d'addizione cogli idrazoni aromatici: ciò che mi propongo di fare nel prossimo anno scolastico, come ho detto più sopra.

(2) Heinrich Wieland, Berichte *39*, 1499; *40*, 4260; *41*, 3478; St. Gambarjan, Berichte *41*, 3507.

(3) Wieland e Reischke, Berichte *41*, 3673.

(4) Hantzsch e Schwab, Berichte *34*, 829.

comportarsi delle tetraarilidrazine rispetto agli acidi si vede che tra questo contegno e quello degli idrazoni si può stabilire un parallelismo completo. Nelle tetraarilidrazine si ha (loc. cit.) per azione dell'acido cloridrico, una acidolisi:

$$(Ar)_2N.N(Ar)_2 + HCl = (Ar)_2NH. + ClN(Ar)_2.$$

La seconda parte della molecola si condensa con se stessa dando luogo, a seconda che esistono o no delle catene laterali in posizione *para*, a composti fenazinici o a derivati della trifenilamina.

Per gli idrazoni si può prevedere che in un primo tempo si abbia una acidolisi ed in un secondo tempo una condensazione: non essendo però ancora ultimato lo studio di questa reazione ogni previsione va fatta con le più ampie riserve.

Intanto debbo far notare che tutti gli idrazoni aromatici cogli acidi, e specialmente all'aria, e meglio in presenza di ossidanti si colorano più o meno facilmente in verde (1). Potrebbe anzi darsi che in questa reazione oltre la condensazione fenazinica si abbia un'ossidazione. Una soluzione di benzalfenilidrazone in acido solforico conc. diventa verde-azzurra per piccole quantità di acido nitrico e nitrati, come la difenilamina.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico (Comportamento della piperidina sciolta in cicloesano)* (2). Nota di L. Mascarelli e A. Costantino, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella prima Nota su questo argomento (3), uno di noi ammetteva, che il separarsi di parte del corpo sciolto assieme col solvente nell'atto in cui questo gelava, fosse la causa dei valori anormalmente elevati del peso molecolare trovati col metodo crioscopico per alcune sostanze allora sperimentate. Questo era stato ammesso senza darne la dimostrazione, ma semplicemente osservando, che tutte le sostanze usate mostravano una certa analogia di costituzione col solvente (cicloesano): analogia che, come si sa, produce in molti casi la formazione di soluzione solida tra corpo sciolto e solvente (4).

(1) Vedi p. es. E. Fischer, *B. 22*, 3218; R. Auwers e R. Müller, *B. 41*, 4230. Tutti gli apparecchi dove si è lavorato con idrazoni aromatici acquistano dopo un certo tempo una colorazione verde-azzurra, specialmente in presenza di vapori di ac. nitrico, cloro, ecc.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, *16*, I, 942 (1907).

(4) Riguardo alle osservazioni fatte dal prof. Paternò alla mia prima Nota «*Il cicloesano come solvente crioscopico*» mi rimetto a quanto in proposito ha fatto notare il

A conferma di questo possiamo ancora richiamare l'osservazione, che già appare dalle ricerche prima d'ora pubblicate da uno di noi, cioè che l'esano $CH_3.(CH_2)_4.CH_3$ dà valori normali nell'abbassamento del punto di congelamento del cicloesano. Difatti, calcolando i pesi molecolari dell'esano normale coi dati delle determinazioni 24, 25, 26, 27, già pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana (1), si trovano i valori: 80, 81, 85, 84; teorico: 86.

Tuttavia, le ulteriori conoscenze che si ebbero, riguardo al cicloesano colla pubblicazione della seconda Nota (2), in cui si studiava il comportamento crioscopico di sostanze appartenenti a varie classi (derivati alogenati, alcoli, ossime, fenoli, chetoni, acidi carbossilici, amidi e anilidi, nitroderivati, ecc.), avendo messo in luce, che moltissime di queste classi dànno valori pel peso molecolare superiori al teorico, potevano far sorgere il dubbio, che non tutte le anomalie, rilevate nella prima Nota, fossero da ascriversi alla formazione di soluzione solida all'atto del congelamento.

Occcorreva quindi una dimostrazione diretta.

Siccome il metodo di analisi van Bijlert, che si usa per questo genere di studî, richiede che almeno una delle due sostanze (solvente e corpo sciolto) sia dosabile esattamente, così esso era applicabile solo nel caso del fenolo, piperidina, pirrolidina, cicloesanone, tiofene.

Per tutte queste sostanze (eccetto cicloesanone e pirrolidina), il procedimento di van Bijlert era già stato applicato quando esse venivano sciolte in benzolo (3); però gli stessi metodi di dosaggio non poterono applicarsi nel caso nostro, perchè il cicloesano ha un potere solvente assai limitato alla sua temperatura di fusione, ed inoltre in esso una gran parte di sostanze vi hanno comportamento crioscopico anomalo.

Qui, per incominciare, esponiamo i risultati delle esperienze fatte con cicloesano e piperidina, riservandoci di pubblicare prossimamente quelli ottenuti con altre sostanze.

Facciamo però fin da ora osservare, che i risultati avuti (seguendo lo stesso metodo di analisi che verrà ora descritto) nel caso del cicloesano e pirrolidina, tornano in appoggio della formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

---

prof. Bruni nella sua risposta: *Su alcune applicazioni della crioscopia, risposta al prof. E. Paternò*, Padova, 1909, pag. 18. E questo tanto più perchè a me pare che le sopraccitate osservazioni riguardino solo la forma con cui vennero dati i risultati, non già questi ultimi. Del resto le misure pubblicate nella presente Nota confermano pienamente le suppposizioni fatte fin dalla mia prima Nota sullo stesso argomento. L. Mascarelli.

(1) *37*. II, 527 (1907).

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *17*, II, 494 (1908).

(3) Garelli, Gazz. Ch. Ital., *26*, II, 107 (1896); Bruni, id., *28*, I, 249 (1898); id. id., I, 259; Beckmann, Zeit. f. phys. Ch., *22*, 609 (1897).

Comportamento crioscopico della piperidina in cicloesano. — Anzitutto ripetemmo le misure di peso molecolare in cicloesano di un nuovo campione di piperidina « Kahlbaum »: venne bollita su ossido di bario e distillata, raccogliendo la parte bollente a 106° 759 mm. I valori avuti confermano quelli già pubblicati nella prima Nota, anzi ora sono alquanto superiori a quelli.

Tutte le misure si fecero in corrente d'aria secca e priva di anidride carbonica: la piperidina si pesò in palline di vetro tarate.

Solvente: cicloesano $= C_6H_{12}$; p. solidif. 6°.2.

Corpo sciolto: piperidina $= C_5N_{11}N = 85$; p. eb. 106° a 759 mm.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
1	2.043	0.41	996 5
2	4.179	0.90	928.8

Nella applicazione del metodo van Bijlert usammo come terza sostanza il p-bibromobenzolo, il quale ha comportamento normale nel cicloesano, come lo mostrano le seguenti misure:

Solvente: cicloesano.

Sciolto: p-bibromobenzolo $C_6H_4Br_2 = 236$; p. f. 90°; p. eb. 219°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
3	1.667	1.44	232
4	3 011	2.56	235
5	4.007	3.36	238

Inoltre ci accertammo che la piperidina, sciolta in cicloesano contenente una certa quantità di p-bibromobenzolo, avesse lo stesso comportamento che quando è sciolta in cicloesano puro. Ciò era necessario stabilire prima di applicare il metodo di van Bijlert alle sostanze in parola.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (*p*-bibromobenzolo)	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (piperidina)	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
6	0.9714	—	0.88	221
7	2.174	—	1.84	236
8	—	1.767	0.38	930
9	—	2.732	0.60	910

Il processo operatorio seguìto nella analisi della fase solida separata coll'apparecchio van Bijlert, modificato da Garelli e Ferratini [1] era il seguente:

La massa cristallina, rimasta sulla reticella di platino dell'apparecchio, si faceva fondere col calore della mano, si raccoglieva in un pesafiltro tarato, che tosto si chiudeva con tappo smerigliato a perfetta tenuta e si ripesava. Così si conosceva il peso della massa cristallina separata. Di questo liquido si riempivano alcune pallottoline di vetro, esse pure tarate, che servivano per i singoli dosaggi. Questo modo di operare ci permise di ripetere le determinazioni su varie porzioni della stessa massa cristallina separata, in modo che i risultati, che qui riportiamo, rappresentano la media di questi dosamenti. La piperidina veniva dosata volumetricamente aggiungendo dapprima un eccesso di soluzione $\frac{N}{50}$ di acido solforico e, dopo aver scacciato a bagnomaria il cicloesano, rititolandone l'eccesso con acqua di barite $\frac{N}{50}$ (fenolftaleina).

Il p-bibromobenzolo si determinava dalla quantità di bromo, che veniva dosato col metodo alla calce. Questo era applicato però colla modificazione proposta da Benedikt e Zickes [2], per la presenza di sostanze facilmente volatili e contenenti piccole quantità di alogeno. In tal modo si poteva, conoscendo la quantità di piperidina e di p-bibromobenzolo, calcolare per differenza la quantità di cicloesano presente nella massa cristallina separata.

Con questo possedevamo tutti i dati necessarî per calcolare la composizione dei cristalli. Questo calcolo venne fatto seguendo il metodo già usato da Bruni in casi simili ed altra volta applicato da uno di noi [3] pel caso del cicloesanolo sciolto in fenolo.

Vogliamo far precedere alla esposizione dei risultati ottenuti le prove da noi eseguite per accertarci che il metodo di dosaggio seguìto rispondesse alla esattezza, che si richiede, perchè le conclusioni a cui si giunge siano attendibili.

Anzitutto compimmo una titolazione su di un campione di piperidina, che doveva servire per le ricerche, e questo per avere una conferma del grado di purezza della sostanza stessa: trovammo in un caso 99,85 %, nell'altro 100,1 %. Quindi preparammo la miscela:

cicloesano	gr.	4,4751
p-bibromobenzolo . . .	»	0,3302
piperidina	»	0,3092

[1] Gazz. Ch. Ital., *22*, II, 260 (1892).
[2] Ch. Ztg. *18*, 640 (1894).
[3] Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, I, 601 (1908).

ed in essa dosammo la piperidina e il p-bibromobenzolo:

	Trovato	Errore	Per cento
p-bibromobenzolo (1)	0,3311	+ 0,0009	100,26
piperidina	0,3088	— 0,0004	99,87

Avuta così la dimostrazione che il metodo in parola è sufficientemente sensibile per essere applicato al caso nostro, eseguimmo le esperienze seguenti:

Esperienza I.

Si riferisce al punto *a* della curva II.

(Concentrazione 4,66 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano e piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano	gr.	24,7582
piperidina	»	1.2104
p-bibromobenzolo . . .	»	1,1758
Peso della massa cristallina separata	»	7,4504

In questa trovammo:

piperidina	gr.	0,3181
p-bibromobenzolo . . .	»	0,0922

quindi:

Cicloesano	gr.	7,0401

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . .	[24,7582 — 7,0401] =	gr.	17,7181
piperidina . . .	[1,2104 — 0,3181] =	»	0,8923
p-bibromobenzolo.	[1,1758 — 0,0922] =	»	1,0836

perciò:

cicloesano dell'acqua madre corrispondente

al p-bibromobenzolo trovato	gr.	1,5078
piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato	»	0,0759

(1) Nella determinazione del bromo col metodo alla calce in tubo aperto potemmo accorgerci che la quantità di cianogeno, che si forma per la presenza di piperidina è trascurabile.

Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano	[7,0401 — 1,5078] =	gr.	5,5323
piperidina	[0,3181 — 0,0759] =	»	0,2422

Cioè, la soluzione solida contiene il 4,19 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Esperienza II.

Si riferisce al punto *b* della curva II.

(Concentrazione 11,00 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano	gr.	19,4338
piperidina	»	2,4176
p-bibromobenzolo . . .	»	0,9676
Peso della massa cristallina separata	»	7,1502

In questa trovammo:

piperidina	gr.	0,6814
p-bibromobenzolo . . .	»	0,0101

quindi:

cicloesano	gr.	6,4586

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . .	[19,4338 — 6,4586] =	gr.	12,9752
piperidina . . .	[2,4176 — 0,6814] =	»	1,7362
p-bibromobenzolo.	[0,9676 — 0,0101] =	»	0,9575

perciò:

cicloesano dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . . gr. 0,1368

piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . . » 0,0183

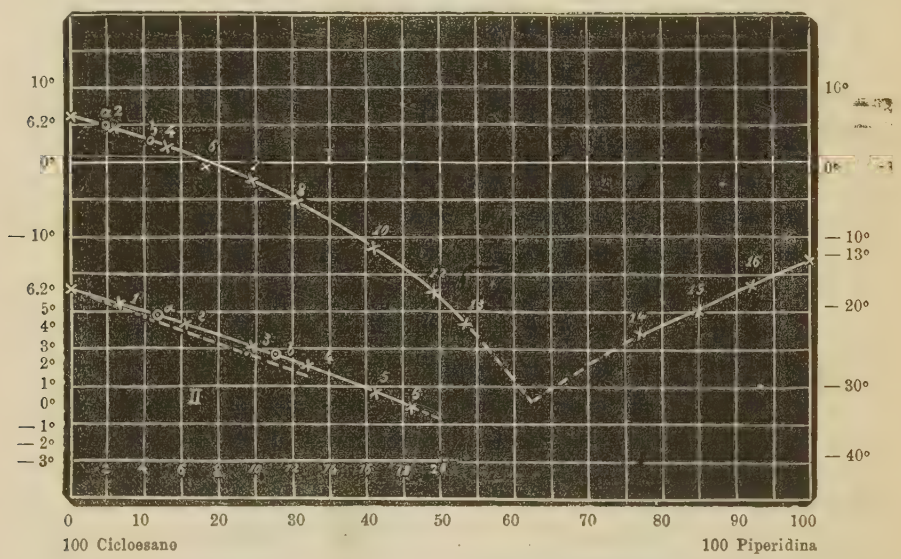
Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano . . .	[6,4586 — 0,1368] =	gr.	6,3218
piperidina . . .	[0,6814 — 0,0183] =	»	0,6631

Cioè, la soluzione solida contiene il 9,49 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Come si vede, in tutte queste esperienze il cicloesano venne calcolato indirettamente per differenza dalla quantità delle altre due sostanze: in esso quindi si accumulano gli errori di analisi.

Questa minore esattezza nella determinazione del cicloesano fa sì che, se pure si può concludere in modo sicuro della formazione di soluzione solida tra cicloesano e piperidina, non ci si può servire di questi dati per trarre conclusioni intorno all'andamento delle concentrazioni di queste soluzioni solide e specie dei coefficienti di ripartizione della piperidina fra le due fasi: solida e liquida.



Colle concentrazioni calcolate per la fase solida in ogni singola esperienza, noi intendiamo quindi di avere un semplice indizio sull'andamento della curva *a b*, II, coniugata a quella di congelamento.

Abbiamo poi ancora creduto conveniente di stabilire l'andamento completo della curva di congelamento nel sistema cicloesano-piperidina, perchè l'andamento suo (per quanto si poteva supporre dalle prime determinazioni fatte con miscele a basso percentuale di piperidina) pareva fosse non solo quello di una curva continua fra i punti di fusione dei due componenti, ma che quasi coincidesse colla retta che unisce detti punti. Però come si vede dalla figura (1) questo non è.

Da questi dati si ricava, che la curva di congelamento del sistema piperidina-cicloesano è costituita di due rami incontrantisi in un punto eutettico. Per estrapolazione grafica esso può considerarsi alla temperatura di circa — 33°: i componenti vi hanno la concentrazione: 62,5 piperidina; 37,5 cicloesano per 100 di miscela binaria.

(1) I dati numerici relativi verranno pubblicati in altro luogo.

Sul ramo compreso fra le concentrazioni 1-13 si separa una soluzione solida abbastanza concentrata di piperidina in cicloesano, come venne dimostrato dalla analisi della fase solida; sul ramo tra le concentrazioni 14-16 spettante alla piperidina, non facemmo ancora misure, perchè finora questa sostanza non venne ancora usata come solvente crioscopico e quindi non se ne conosce la costante di abbassamento molecolare. Però constatammo già in queste ricerche che il modo di comportarsi della piperidina nel congelare si presta a misure esatte, poichè, sebbene essa presenti un sopraraffreddamento notevole, tuttavia, appena interviene un germe, si rapprende in massa cristallina bianca, ed il termometro sale con rapidità, segnando nettamente il punto di solidificazione.

In questo modo abbiamo potuto stabilire, che il punto di solidificazione della piperidina da noi usata era — 13°, mentre finora i trattati indicavano — 17°.

Il comportamento della piperidina nel gelare, invita a studiarne le proprietà come solvente crioscopico.

Chimica. — *Soluzioni di metalli allo stato colloidale ottenute per azione dell'acqua distillata bollente.* Nota II di Margherita Traube Mengarini e di A. Scala, presentata dal Socio P. Blaserna.

Nell'ultima Nota pubblicata sullo stesso argomento [1] dimostrammo che l'argento metallico ed il platino passavano in soluzione allo stato colloidale, nell'acqua distillata bollente.

In questa Nota riferiamo i risultati di alcune determinazioni quantitative, che confermano e chiariscono ciò che è stato esposto nella prima Nota.

Argento. — In una capsula di argento puro, di 10 cm. di diametro, con fondo piano e contenente trucioli d'argento per un centimetro circa di spessore, sono stati messi 200 cmc. di acqua distillata della maggior purezza possibile e si son fatti bollire sotto apposito imbuto fino a ridurli a 50 cmc. circa. L'acqua residua si faceva freddare nella stessa capsula di argento e si passava dipoi in una capsula di porcellana, che si teneva sotto campana di cristallo.

Questa operazione è stata ripetuta più o meno volte collo scopo di ottenere soluzioni di diversa concentrazione.

Finalmente i liquidi parziali, raccolti nella capsula di porcellana si facevano nuovamente concentrare nella capsula d'argento fino ad ottenere un volume di 50 o 75 cmc. circa.

(1) Rendic. Accad. Lincei, 1909.

L'argento nella soluzione è stato determinato, trattandone un certo volume di questa con alcune goccie di acido nitrico concentrato, riscaldando in bagno-maria per accelerare e completare la trasformazione dell'argento in nitrato e titolando con soluzione $^{N}/_{100}$ di solfocianato d'ammonio, servendo da indicatore l'allume di ferro.

Sono stati ottenuti i risultati che raccogliamo nella seguente tabella ove, per confronto, abbiamo messo anche una determinazione fatta in un preparato commerciale, ottenuto col metodo Bredig.

SOLUZIONE	N.° delle soluzioni parziali	Volume totale di acqua passata nella capsula — Cmc.	Volume della soluzione presa per la determinazione — Cmc.	Argento in 100 cmc. — Gr.
1ª	4	800	50	0,00108
2ª	5	1000	20	0,00243
3ª	6	1200	20	0,00356
4ª	10	2000	20	0,0162
Commerciale .	—	—	5	0,0140

Platino. — In una capsula di platino iridata, di 15 cm. di diametro, si facevano bollire 500 cmc. di acqua distillata sotto imbuto speciale, per evitare la caduta del pulviscolo od altro, e si facevano ridurre a 40 o 50 cmc. Questi si passavano in altra capsula di platino più piccola, ove si facevano ancora concentrare in bagnomaria, coperta pure da imbuto, ad una temperatura tra i 60° e 70°. Cotesta operazione è stata ripetuta 40 volte nello spazio di 15 giorni, ottenendo finalmente 60 cmc. di liquido, che era leggermente colorato in verdastro e che, osservato all'ultramicroscopio, ha mostrato tutte le caratteristiche di una soluzione colloidale piuttosto concentrata. Però, il colorito verdastro della soluzione e la proprietà di annerirsi con acido solfidrico ci han fatto giustamente sospettare che il metallo in soluzione colloidale fosse, in massima parte, rame, ed in minima parte platino.

Perciò 20 cmc. del liquido sono stati attaccati con acqua regia per trasformare i metalli in cloruri: il liquido acido è stato evaporato completamente ed il residuo è stato ripreso con poca acqua distillata alla quale era stata aggiunta qualche goccia di ammoniaca ed un po' di cloruro di ammonio. Questa soluzione è stata evaporata fino a secco in bagnomaria tra 40° e 50°, ed il residuo, che doveva contenere cloroplatinato di ammonio, nel caso che platino si fosse trovato nella soluzione, è stato cautamente riscaldato quasi al rosso, per decomporre il cloroplatino ed ottenere il platino metallico. Il residuo è stato poi trattato a caldo con acido nitrico puro diluito a metà con

acqua distillata, tante volte da esser certi che il rame fosse tutto passato nella soluzione, che volta a volta si filtrava per piccolofiltro di carta. Tanto nella capsula quanto nel filtro era visibile una esigua polvere nera, che trattata con acqua regia si sciolse, e la soluzione evaporata dette un piccolo residuo di colore giallo deciso. La soluzione di questo in poca acqua, non dava affatto la reazione del rame e trattata con qualche goccia di ammoniaca e con poco cloruro d'ammonio fu evaporata in bagnomaria a temperatura fra 40° e 50°. Il residuo colorato in giallo, fu lavato con alcool 80 % moltissime volte, ed i lavaggi filtrati per carta: il residuo passato sul filtro fu sciolto in acqua bollente e la soluzione evaporata fin presso ad 1 cmc. Il liquido così concentrato e colorato in giallo fu passato su di un vetrino portaoggetti ove fu fatto evaporare interamente a temperatura ordinaria. Osservato al microscopio ha mostrato ammassi cristallini gialli con forme però poco decise, ma che certamente dovevano appartenere al cloroplatinato di ammonio.

Nella soluzione nitrica è stato determinato il rame facendola evaporare in crogiuolo di porcellana, pesato, ed il residuo trasformato in ossido riscaldando quasi al rosso. È stato trovato:

Ossido di rame	gr.	0,0125 %
Rame	»	0,00996 »

Perciò si può affermare che il platino di cui è formata la capsula contiene rame e che questo era grandissima parte nella soluzione colloidale. Contuttociò, per meglio accertare che il platino passa in soluzione, abbiamo voluto ripetere la prova usando una capsula di platino di 8 cm. di diametro e non contenente rame.

Abbiamo cioè fatto bollire, nel modo detto di sopra, 4 litri di acqua distillata divisi in 40 porzioni e la soluzione concentrata l'abbiamo trattata con acqua regia per trasformare il platino in cloruro. Questo poi è stato trasformato in cloroplatinato d'ammonio, operando, per il resto, come è stato detto di sopra.

Al microscopio chiarissimi apparivano i cristalli ottaedrici di cloroplatinato d'ammonio, colorati nettamente in giallo.

Non vi ha dubbio adunque che il platino passi in soluzione nell'acqua allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il rame; però con facilità molto minore dei due ultimi metalli, e forse di altri ancora, per cui è penoso ottenerne una quantità da potersi pesare senza grandi errori.

La stessa difficoltà di soluzione, del resto, si deve incontrare col metodo elettrico, perchè abbiamo avuto occasione di esaminare una soluzione di platino colloidale del commercio e vi abbiamo constatato il rame con sicurezza, senza potervi constatare il platino, che, in ogni modo, non possiamo escludere, data la piccola quantità di liquido a nostra disposizione.

L'acqua distillata dunque, ha un potere solvente non disprezzabile per i metalli, probabilmente per tutte le sostanze colle quali essa viene in contatto:

per la qual cosa non destano affatto meraviglia gli insuccessi ai quali siamo andati incontro all'inizio delle nostre esperienze, quando tentammo di ottenere soluzioni colloidali d'argento, usando recipienti di vetro o di quarzo. Difatti, una prima volta, riempimmo di trucioli di argento puro un tubo di vetro comune di 20 mm. di diametro, nel fondo del quale era saldato un altro tubo di vetro più sottile, e lo congiungemmo, per la parte superiore, con un refrigerante verticale e per la parte inferiore, con un matraccio di vetro di Jena, ove era stata messa dell'acqua distillata pura. Fu riscaldato il matraccio direttamente così da far bollire l'acqua dolcemente e da far investire dal vapore i trucioli di argento, i quali avrebbero ceduto all'acqua continuamente una porzione del metallo, che poi si sarebbe raccolto e concentrato nel matraccio sottostante. Ed in realtà, dopo alcune ore da che l'apparecchio era in funzione, constatammo l'argento nella soluzione, il quale poi, in seguito andò diminuendo fino a scomparire del tutto. La soluzione invece si era andata arricchendo di silicati solubili; per cui, trattata con acido cloridrico, lasciava separare una quantità considerevole di silice gelatinosa.

Una seconda volta, facemmo bollire acqua distillata a più riprese in una capsula di platino quasi piena di trucioli di argento e le acque parziali le facevamo concentrare in bagnomaria in capsula di quarzo. Sulle prime constatammo argento nella soluzione concentrata, il quale poi successivamente andò diminuendo fino a scomparire del tutto. Abbiamo supposto che l'argento si sia combinato colla silice, formando un silicato solubile; perchè, acidificando con acido nitrico i liquidi ottenuti nei recipienti stessi ove l'argento era scomparso, e riscaldando, non è stato possibile di riottenere traccia di argento in soluzione.

Tuttociò ci conduce anche alla constatazione della impossibilità forse assoluta di ottenere acqua distillata veramente pura, coi modi e coi mezzi usati fino ad ora. E ci permette anche di dubitare che la piccola conducibilità trovata da Kohlrausch sia dovuta, come egli dice, alla dissociazione dell'acqua nell'acqua, e non alle impurità in soluzione vera o colloidale. I colloidi, difatti, pare, in realtà che conducano come gli elettroliti e ciò risulta da osservazioni, ancora contestate, di alcuni sperimentatori, oltrechè da quelle che qui sotto esponiamo. Abbiamo fatto bollire, cioè, 200 cmc. di acqua distillata in tre capsule di materia diversa: porcellana, platino ed argento esenti di rame, fino a ridurli al volume di 100 cmc. usando tutte le precauzioni per evitare caduta di pulviscolo nell'acqua e per mantenere sempre identiche le condizioni sperimentali. Dell'acqua così concentrata abbiamo determinata la conducibilità ed abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

Acqua distillata	»	0,00000518
Capsula di platino	»	0,00001640
Capsula d'argento	»	0,00003630
Capsula di porcellana	»	0,00004180

I quali dimostrano chiaramente che la materia di cui è formata la capsula è variamente solubile nell'acqua e che la conducibilità, per i metalli almeno, sia dovuta ai colloidi. Poichè, rimanendo identiche le condizioni sperimentali, le cause disturbatrici dovevano rimanere identiche, o presso a poco, ed identiche dovevano rimanere le conducibilità, tenuto conto naturalmente dell'aumento di concentrazione degli elettroliti esistenti nell'acqua distillata allorchè da un volume si riduce per evaporazione a metà. Invece, la conducibilità va crescendo dal platino alla porcellana; ovvero dal metallo, che abbiamo visto meno solubile, allo smalto, che certo deve essere più solubile dei metalli, passando per l'argento già discretamente solubile. Ma su questa importante proprietà dei colloidi avremo occasione di tornare con altra Nota.

Ora dobbiamo accennare all'azione dell'acqua distillata e delle acque potabili sul piombo metallico, per mettere in evidenza un fatto che non si può spiegare colle supposizioni dominanti ed accettate.

È noto che immergendo nell'acqua distillata una lamina di piombo tersa si ha soluzione quasi immediata del metallo, e l'acqua diviene dapprima opalescente poi torbida e finalmente lascia depositare una materia bianca cristallina che cresce e diviene considerevole dopo 24 o 48 ore. Al contrario, se si immerge una lamina di piombo tersa in un'acqua potabile, che contenga carbonati terrosi, non si ha affatto soluzione di piombo, per quanto tempo passi dopo la immersione. Ciò si spiega supponendo che i carbonati acidi delle terre contraggano una combinazione insolubile col piombo, probabilmente un carbonato doppio delle terre e di piombo, il quale depositandosi sulla lamina, anche in velo sottilissimo, la protegge da ogni attacco ulteriore. E questa supposizione è confortata dal fatto che le sostanze protettive si esauriscono per immersione progressiva e continuata di lamine di piombo nella stessa acqua, arrivando in definitiva alla soluzione del piombo.

Abbiamo voluto accertare se in realtà tutte le acque, che non sciolgono il piombo, lasciano esaurire la loro proprietà protettiva nel modo detto dianzi, ed abbiamo scelto l'acqua della Mangiatorella, pochissimo mineralizzata e presumibilmente povera di sostanze protettive (1).

Abbiamo versato in un bicchiere 100 cmc. di acqua e vi abbiamo immerso una lamina di piombo di 2 cm. di larghezza e per 6 cm. di lunghezza. Dopo 24 ore, l'acqua era limpidissima e non conteneva affatto piombo in soluzione. Allora la lamina è stata detersa con carta vetrata dalla supposta patina protettiva, formatasi alla superficie, e nuovamente immersa nella stessa acqua, ove è stata lasciata per 24 ore ancora. Piombo non si è affatto disciolto e perciò questa operazione è stata continuata per 6 giorni, ma sempre collo stesso risultato. Solo nella parte emersa della lamina, per un millimetro sopra la superficie dell'acqua, è stata notata una linea biancastra

(1) L'acqua della Mangiatorella ha la seguente composizione (Gautier-Napoli):

dovuta evidentemente all'azione contemporanea del vapore d'acqua e dell'acido carbonico dell'aria e quindi alla formazione di carbonato di piombo insolubile.

Ora, se l'indifferenza dell'acqua della Mangiatorella sul piombo fosse unicamente dovuta all'azione di certi pochi elettroliti presenti, che vanno mano mano eliminandosi, era da prevedere che il piombo si sarebbe finalmente disciolto dopo la immersione di una superficie inferiore certo a 144 cm². Per la qual cosa dobbiamo ammettere che ad impedire la soluzione del piombo nelle acque potabili concorrono altri fattori ed altre circostanze ancora completamente ignote, che meritano di essere accuratamente studiate.

		In un litro			In un litro
Silice	gr.	0,020160	Bicarbonato di Na	gr.	0,005989
Solfato di Ba	»	0,000288	Bicarbonato di Fe	»	0,000448
Solfato di Ca	»	0,007879	Bicarbonato di Al	»	0,000622
Cloruro di Ca	»	0,003652	Anidride carbonica sciolta	»	0,003730
Cloruro di K	»	0,008972	Ossigeno	»	0,008900
Cloruro di Na	»	0,016683	Azoto	»	0,016188
Bicarbonato di Ca	»	0,003240			
Bicarbonato di Mg	»	0,005948	Residuo a 180°	gr.	0,69400

Mineralogia.— *Appunti di mineralogia sarda. Forme nuove o rare nella fosgenite di Monteponi.* Nota di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Strüver.

Debbo alla grande cortesia dell'ing. Erminio Ferraris una bella raccolta di campioni di fosgenite di Monteponi, che al presente trovasi depositata in questo Museo Mineralogico di Firenze.

Dopo gli esaurienti lavori di V. Goldschmidt (¹) sulla fosgenite di Monteponi sembrava poco probabile che l'esame di questi nuovi campioni potesse offrire qualche novità: d'altra parte la grande esperienza, anche strettamente scientifica, dell'ing. Ferraris intorno ai giacimenti di Monteponi e il fatto di aver egli scelto, dietro mia preghiera, quei cristalli, ormai purtroppo assai rari, che presentano altre facce distinte oltre quelle della zona prismatica e della base, mi fecero accingere ad una accurata ispezione di essi in seguito alla quale posso comunicare qualche, benchè modesta, nuova conoscenza intorno alla forma cristallina di questo interessante minerale.

(¹) Goldschmidt V., *Phosgenit von Monteponi*. Zeitschrift für Krystallographie, XXI, 1893, (321-328); Idem, *Phosgenit von Monteponi*. 2 Mittheilung., ibidem, XXIII, 1894, (139-148); Idem, *Ueber Krumme Flächen* (*Uebergangsflächen*). Mit. *Beobachtungen am Phosgenit*, ibidem, XXVI, 1896, (1-15).

Ed ecco senz'altro la descrizione dei pochi cristalli che presentano qualche novità:

Cristallo n. 1. — Dimensioni mm 12.5.5 circa. Limpido, incoloro con perfetta lucentezza adamantina. Presenta la combinazione delle seguenti forme:

$c\}001\{$ $b\}100\{$ $m\}110\{$ $u\}210\{$ $o\}201\{$ $\varepsilon\}102\{$ $x\}111\{$ $s\}211\{$.

La $\varepsilon\}102\{$ è forma nuova per la fosgenite. Essa ha facce sviluppate anzi predominanti ad ambedue l'estremità del cristallo. Tranne una faccia fortemente striata, e che ho scartata nelle misure, tutte le altre sono lucenti e perfette. Il simbolo (102) è accertato dalle seguenti misure:

001 : 102 =	(media di 6 misure)	28° 31′ ½	calcolato (c = 1,08758 Kokscharow) 28° 32′
102 : 012 =	(» 3 »)	39° 26′	» (» ») 39° 29′
102 : 111 =	(» 3 »)	40° 20′	» (» ») 40° 21′

L'abito del cristallo (fig. 1) è nettamente prismatico con maggior sviluppo del prisma $\}110\{$. È terminato ad ambedue l'estremità, ma il modo

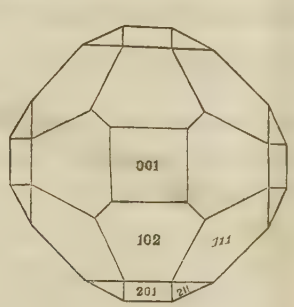


Fig. 1.

di presentarsi delle varie forme è diverso secondo che si consideri l'una o l'altra terminazione. Ad una, il cristallo si presenta come è effigiato nella fig. 1, cioè con pressochè uguale sviluppo e predominio della piramide nuova $\}102\{$ e della $\}111\{$, rimanendo di molto subordinate la $\}201\{$ e la $\}211\{$. All'altra terminazione invece, predomina assolutamente la $\}102\{$, passando in grado subordinato, oltrechè la $\}201\{$ e la $\}211\{$, anche la piramide di primo ordine e la base.

Cristallo n. 2. — Cristallo di dimensioni all'incirca come il precedente: meno limpido e di color bianco giallastro: con incipiente alterazione in cerussite sulla faccia basale soltanto. Altri cristalli che lo accompagnano nello stesso campione sono già, almeno superficialmente, trasformati in cerussite. Presenta la seguente combinazione:

$c\}001\{$ $b\}100\{$ $m\}110\{$ $u\}210\{$ $o\}201\{$ $x\}111\{$ $t\}552\{$ $s\}211\{$.

Abito del cristallo, prismatico con predominio di }110{. Terminato ad una estremità con maggior sviluppo della piramide }111{ e della base, quest'ultima scabra e poco lucente (fig. 2).

La forma *t*}552{ è nuova per Monteponi e assai rara per la fosgenite in genere. La trovo citata da Quenstedt (1), il quale non ne dà nè l'autore, nè la provenienza ed è riportata nell'*Index* di Goldschmidt (2). Si presenta

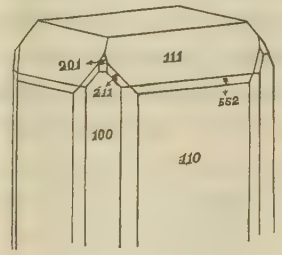


Fig. 2.

con quattro faccettine piccole, ma lucenti, e le seguenti misure permettono di accertarne il simbolo con sufficiente esattezza:

110 : 552 = (media di 4 misure) 14° 40′ calcolato 14° 35′.

Cristallo n. 3. — Dimensioni mm. 17.7.7 circa. Colore grigio nerastro, poco trasparente, con viva lucentezza. Per il colore ricorda molto parecchie varietà di anglesite del medesimo giacimento.

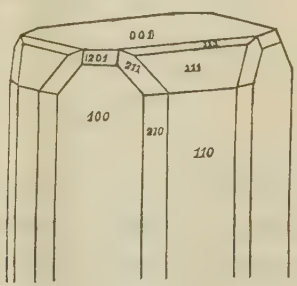


Fig. 3.

Combinazione osservata:

c}001{ *b*}100{ *m*}110{ *u*}210{ *o*}201{ *x*}111{ *y*}113{ *s*}211{.

Abito del cristallo prismatico secondo }110{ e }100{: base e piramide fondamentale predominanti all'estremità (fig. 3).

(1) Quenstedt F. A., *Handbuch der Mineralogie,* 1877 617.

(2) Goldschmidt V., *Index der Kristallformen der Mineralien.* II Band, 1890, 471.

La forma y }113{, la cui presenza nella fosgenite di Monteponi viene in tal modo accertata, è stata riconosciuta da Köchlin (1) nella fosgenite di nuova formazione sulle scorie antiche del Laurion. Goldschmidt (2) attribuisce dubitativamente un isolato riflesso a questa forma nel suo cristallo n. 18, ma non la riferisce fra quelle sicuramente osservate come facienti parte della combinazione di detto cristallo.

Il tratto di zona fra }111{ e }001{ presenta piuttosto che un unico tipico riflesso una serie di riflessi vicini fra loro i quali depongono per la presenza di una faccia curva o per meglio dire composta. Goldschmidt (3) ne ha osservate parecchie appunto in altri cristalli di Monteponi e le chiama *Krumme Flächen* (*Uebergangsflächen*). È interessante notare che la }113{ da me osservata, come la }114{ osservata da Goldschmidt anch'essa come faccia curva, si trovano nel medesimo tratto di zona, sono cioè le uniche piramidi di primo ordine più ottuse della fondamentale finora riscontrate nella fosgenite di Monteponi.

Il Goldschmidt, il cui cristallo n. 19 ha grande somiglianza con questo mio, tranne che in esso vi è la }11$\bar{4}${ in luogo della }113{, è giunto con qualche incertezza in seguito alle sue misure ad assegnare il simbolo }114{ alla nuova forma da lui osservata. Nel mio cristallo invece, per quanto, come ho già detto, in corrispondenza della piramide di primo ordine ottusa si abbia piuttosto che un unico riflesso, una serie di riflessi, si può con assoluta certezza escludere per essa il simbolo }114{ ed è invece ammissibile con grande probabilità il simbolo }113{. Infatti corrispondentemente a ciascuna delle quattro facce, che furono misurate spicca fra gli altri riflessi, uno relativamente più perfetto e più luminoso degli altri; scegliendo per le misure questo riflesso si hanno i seguenti valori angolari:

$$001 : 113 = 26^\circ\,59'$$
$$001 : 1\bar{1}3 = 27^\circ\,35'$$
$$001 : \bar{1}\bar{1}3 = 27^\circ\,37'$$
$$001 : \bar{1}13 = 27^\circ\,27'$$
$$\text{valore teorico} = 27^\circ\,9' .$$

Eseguendo delle misure secondo gli altri riflessi osservati si ottengono valori intermedî fra un minimo di 23° 8′ e un massimo di 29° 3′. Tali valori possono corrispondere a facce vicinali della }113{ che insieme con essa costituiscono la faccia curva o per meglio dire composta, a cui si può quindi attribuire in complesso il simbolo }113{. Resta escluso il simbolo }114{,

(1) Köchlin R., *Ueber Phosgenit und ein neues Mineral von Laurion.* Ann. d. K. nat. hist. Hofmuseums, 1887, II, 185.

(2) Loc. cit., 1894.

(3) Loc. cit., 1896.

che invece si addice alla faccia consimile del cristallo n. 19 di Goldschmidt, perchè l'angolo teorico (001):(114) è di 21° 2′.

Cristallo n. 4 (fig. 4). — Questo cristallo anch'esso grigio-nerastro e poco trasparente, presenta la medesima combinazione e il medesimo abito del n. 3. Anche in esso fra la piramide }111{ e la base, si hanno faccette apparentemente perfette, ma che in realtà dànno invece di un unico riflesso, una serie di riflessi vicini. Anche qui le misure eseguite concludono per assegnare a tale faccia composta il simbolo }113{. Per di più, in questo cristallo facce di tal natura benchè meno sviluppate, si trovano fra }211{ e }001{, e }201{ e }001{.

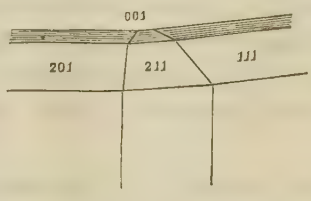


Fig. 4.

Le misure, scarse e poco soddisfacenti, che si possono eseguire su di esse facce, non permettono una definizione sicura delle medesime: dubitativamente si può ritenere che esse appartengano rispettivamente alle forme }203{ e }212{ e a vicinali di esse. La }203{ è già stata riconosciuta al Laurion (Köchlin) e a Monteponi (Goldschmidt). La }212{ è data dal Goldschmidt tra le forme nuove di Monteponi, che attendono conferma.

Geologia. — *Sul Cenomaniano dei dintorni di Troina, in provincia di Catania* (1). Nota di S. Scalia, presentata dal Corrispondente Giov. Di Stefano.

Nel 1882, G. Seguenza, nella sua importante monografia: *Studi geologici e paleontologici sul cretaceo medio dell'Italia meridionale* (Atti della R. Acc. dei Lincei, Mem. d. Cl. di Sc. Fis., Mat. e Nat., serie 3ª, vol. XII), indicava l'*Exogira oxyntas* Coq. e l'*Ex. flabellata* Lamk. delle vicinanze di Borgonuovo presso Troina: ciò che faceva supporre l'esistenza colà di qualche lembo del cretaceo superiore, non meglio identificato fino ad ora.

Alcuni anni addietro il mio egregio amico dott. S. Saitta regalava gentilmente al Museo di Geologia della R. Università di Catania, alcune ostracee cenomaniane dei dintorni di Troina, delle quali però non si conosceva con

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia della R. Università di Catania.

esattezza la provenienza. Allo scopo di accertare se in quei luoghi esistesse qualche lembo di cretaceo in posto, oppure se le ostreidi cenomaniane fossero erratiche in terreni posteriori, come varî autori hanno affermato per diversi giacimenti fossiliferi della Sicilia e della Calabria meridionale (1), nel luglio del 1908 mi sono recato a Troina, nei cui dintorni ho potuto riconoscere definitivamente un piccolo lembo cenomaniano molto fossilifero e constatare che i fossili vi si trovano indubbiamente in posto e che i caratteri litologici del giacimento corrispondono perfettamente a quelli osservati da G. Seguenza nelle formazioni equivalenti del resto della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria.

Com'è noto, la maggior parte dei terreni dei dintorni di Troina è costituita dalle marne e dalle argille scagliose del Flysch eo-miocenico, con frequenti intercalazioni di scisti bituminosi, di arenarie, di brecciole e di calcari nummulitici, da cui emergono delle isole di conglomerati e di arenarie verdicce o giallastre, ascritte all'eocene inferiore, su una delle quali è costruita Troina (1119 m.) (2).

Il terreno cenomaniano affiora a N-E di Troina, presso la cantoniera Serro-Croce (882 m.) e l'aja Portaro, da dove si restringe e si abbassa a nord, verso il fiume, mentre si estende a S-E al disotto della fattoria Fúrnari dove si trova per buon tratto allo scoperto lungo il vallone S. Antonio, fin presso la confluenza di questo con un altro valloncello che passa a S-E della fattoria Fúrnari.

Il cretaceo è cinto ed in gran parte coperto dalle marne e dalle argille scagliose, con straterelli di calcari marnosi azzurrastri, ed arenarie a fucoidi ed a *Palaeodyction* del Flysch eo-miocenico, che quivi forma una piccola vôlta anticlinale con movenze varie e nel cui nucleo l'erosione ha messo allo scoperto la formazione cenomaniana.

Come gli altri membri equivalenti del Palermitano (3), del Messinese e e del Reggiano, il cretaceo di Serro Croce è costituito in basso da marne ed

(1) E. Cortese, *Brevi cenni sulla geologia della parte N-E della Sicilia*, Boll. del R. Com. Geol. d'Italia, ser. 2ª, vol. III, pp. 187-189, Roma 1882; *Descrizione geologica della Calabria*, Mem. descr. della Carta geol. d'Italia, vol. IX, Roma, 1895; G. Di Stefano, *Il Cenomaniano di Brancaleone Calabro*, Boll. d. Nat. Italiano. anno XX, 1900; *Osservazioni sul sopracretaceo della Sicilia nord-orientale*, Rivista italiana di Paleontologia, anno VII, fasc. 3°, pp. 52-58, Bologna, 1901; *Fossili cretacei nel Bartoniano di Platì (Calabria)*, Atti della Soc. Ital. di Sc. Nat., vol. XLIII, fasc. 4°, Milano, 1905; C. F. Parona, *Trattato di Geologia*, pp. 551-552.

(2) L. Baldacci, *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia*, pp. 147-148; *Carta geologica dell'Isola di Sicilia nella scala di 1:100,000*, pubblicata per cura del R. Comit. Geol. d'Italia, foglio 261 (Bronte).

(3) S. Ciofalo, *Sul cretaceo medio di Caltavuturo*, Boll. d. Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, fasc. LXXXIII, 1904.

argille scagliose giallastre o grigie, con intercalazioni sempre più frequenti di letti di calcite fibrosa e di banchi calcareo-marnosi giallastri, grigi o bianchicci, che predominano in alto. Le marne e le argille scagliose cenomaniane sono del tutto identiche a quelle del Flysch eo-miocenico, dalle quali non potrebbero distinguersi senza la presenza in esse di numerosi fossili cretacei, di cui sono zeppi anche i calcari più o meno marnosi fra esse intercalati.

Fra queste intercalazioni calcaree meritano una speciale menzione i letti di calcite fibrosa, i cui numerosi frammenti lastriformi, sparsi irregolarmente sul suolo argilloso in tutti i lembi cenomaniani della Sicilia nord-orientale e della Calabria meridionale, richiamarono giustamente l'attenzione di G. Seguenza (1), il quale ne diede la seguente esatta descrizione che trascrivo integralmente, nulla avendo da aggiungervi o da modificare: « essi sono poco spessi, non oltrepassando i sei centimetri, di color bianco o bruniccio, in forma di lastre, con le due superficie pressocchè parallele ed appianate, ma di cui una si presenta pressocchè mammellonata, mentre l'altra irregolare e scabra è sparsa sovente di fossili e più comunemente dei frammenti di una pinna. Tutti questi caratteri insieme dimostrano che questi, come gli altri, sono frammenti di strati quantunque la loro struttura non sia compatta come in quelli. Difatti, essi offrono un vario grado di traslucidezza nelle piccole schegge, la loro struttura è cristallina, la frattura fibrosa o bacillare perpendicolarmente alle due superficie parallele, in modo che a prima giunta si crederebbe arragonite e probabilmente questa varietà di calcite è stata forse più volte ricordata come tale, ma studiando più accuratamente la struttura si riconosce che obliquamente alle due superficie parallele ed alle fibre stesse si manifestano più o meno distinte le faccette di clivaggio spatico, perlochè questi frammenti non possono rapportarsi all'arragonite, ma bisogna che si riferiscano alla calcite cristallina e quasi sempre su di una superficie vi aderiscono i fammenti di una pinna ».

Tali caratteri corrispondono perfettamente a quelli delle lastre di calcite fibrosa da me trovati nel cenomaniano di Serro Croce, dove, oltre ai numerosi pezzi sparsi sul suolo, si scorgono qua e là i loro strati in posto, alternanti con le marne e le argille scagliose, specialmente nei solchi scavati dalle acque piovane presso la scorciatoia che passa in vicinanza della casa cantoniera. Sopra una delle superficie di queste lastre di calcite fibrosa si trovano spesso numerosi avanzi di *Pinna* e di *Ensis* e più raramente dei gusci di echinidi più o meno deformati.

Altre intercalazioni di strati calcareo-marnosi, compatti, bianchicci o grigio-giallastri si trovano specialmente nella parte più alta del deposito; il loro spessore varia dai 20 ai 30 centimetri e solo di rado si presentano in

(1) G. Seguenza, *Studî geol. e paleont*, pag. 80.

banchi più spessi. I fossili si trovano di preferenza in tali strati che spesso sono zeppi di ostracee, le cui conchiglie di color bruno spiccano nettamente sul fondo chiaro o giallastro del calcare marnoso, dove vengono messe in rilievo dall'azione incessante degli agenti atmosferici, per cui finiscono con lo staccarsi dalla roccia, rimanendo perfettamente isolate e ripulite sul terreno argilloso dove si raccolgono a centinaia. Oltre alle numerose ostracee, alcuni strati calcareo-marnosi contengono dei gusci di echinidi e dei modelli interni di ocracee, ciprinidee, crassatellidee ecc., che, per il progressivo disfacimento della roccia che li contiene, rimangono anch'essi isolati sul suolo.

Tra i fossili che ho raccolto in questo nuovo giacimento cenomaniano ho potuto distinguere le seguenti forme:

Hemiaster aff. *africanus* Coquand.
» *gracilis* Seguenza.

Serpula aff. *filiformis* Sow. (Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag. 187, *cum syn.*). Ho riferito a questa specie dei tubicini di serpula vermiformi, cilindrici, col diametro che varia da mezzo millimetro a poco meno di un millimetro, fissati sopra una valva di *Ostrea Syphax*, come quelli trovati da G. Seguenza a S. Giorgio (Reggio Calabria).

Arca Thevestensis Coquand. Questa specie del cenomaniano di Tenoukla (Algeria) e della regione sud degli altipiani della Tunisia, è assai comune negli altri depositi cenomaniani della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria.

Arca diceras Seguenza.
» *trigona* Seguenza

Pinna aff. *fragmentaria* Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 161, tav. XIV, fig. 6). Ho paragonato con questa specie che G. Seguenza fondò sopra frammenti assai incompleti, i numerosi avanzi di *Pinna* che trovansi spesso sopra una delle facce delle lastre di calcite fibrosa. Tali avanzi, benchè schiacciati e deformati, lasciano scorgere la forma lanceolata della conchiglia, le cui valve, angolari verso la regione apicale, sono leggermente convesse posteriormente. La superficie è ornata da costole radiali, separate da intervalli larghi il doppio, che svaniscono nella regione inferiore, ornata solo da linee e da pieghe trasversali arcuate, molto oblique verso il margine posteriore. Questa specie ha grandi affinità con altre specie cretacee: *P. Renauxiana* d'Orb., *P. cretacea* Schloth., *P. decussata* Goldf., ecc., le quali presentano la stessa forma ed una ornamentazione quasi uguale, caratterizzata da coste longitudinali e da pieghe trasversali più o meno oblique.

Ostrea (Exogira) conica Sow. (Peron, *Descript. des moll. fossil. des terrains crét. de la rég. sud des hauts-plateaux de la Tunisie*, 2e partie,

pag. 13, tav. XXIII, figg. 8-10, *cum syn.* Exploration scientifique de la Tunisie, Paris, 1890-91). Un esemplare fortemente carenato che corrisponde perfettamente a quelli della forma stretta del cenomaniano inferiore del Djebel Nouba (Tunisia).

Ostrea (Exogira) africana Lamk. sp. (Peron, *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 133, *cum syn.*). Questa specie (*O. cornu-arietis* Coq., *O. Auressensis* Coq.), frequente a Serro Croce, si trova associata alle specie precedenti in tutti i depositi cenomaniani della regione circummediterranea.

Ostrea (Exogira) Olisiponensis Sharpe sp. (Peron, *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 114, tav. XXIII, figg. 14-18, *cum syn.*). Questa specie, che secondo Peron comprende *O. Overwegi* Coq., *O. Oxyntas* Coq., *O. Coquandi* Julien, *O. Frigeri* Coq., e *O. digitata* Coq., è molto variabile e raggiunge dimensioni piuttosto ragguardevoli rispetto a quelle delle altre ostreidi cenomaniane; essa, con tutte le sue varietà, è una tra le più caratteristiche ostracee proprie della *facies* mediterranea del cenomaniano.

Ostrea (Exogira) flabellata Goldf. sp. Anche questa specie è assai variabile e associata alla specie precedente è largamente rappresentata a Serro Croce, come negli altri depositi cenomaniani della regione circummediterranea.

Ostrea (Alectryonia) Syphax Coq. I diversi esemplari di questa bella specie che si raccolgono a Serro Croce, appartengono a diversi stadî di sviluppo, ed i loro caratteri specifici corrispondono generalmente a quelli delle forme tipiche illustrate da Coquand e da Seguenza. Anche l'*O. Syphax*, benchè non così abbondante come le specie precedenti, è caratteristica del Cenomaniano della Sicilia, della Calabria meridionale, dell'Algeria e della Tunisia.

Ostrea (Gryphaea) vesiculosa Sow. sp. Questa specie è assai frequente a Serro Croce, come in molti giacimenti equivalenti della Sicilia, della provincia di Reggio Calabria, dell' Europa meridionale, dell'Algeria, della Tunisia, della Siria, della Palestina, ecc.

Nayadina Gaudryi Thomas et Peron (*Vulsella laeviuscula* Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag 166, tav. XV, fig. 22 *a*; *Nayadina Gaudryi* Peron., *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 200, tav. XXVI, figg. 4-15). Conchiglia ostreiforme, compressa, quasi equivalve, a contorno subtriangolare, con gli apici obliqui divergenti; margine anteriore corto e arcuato, margine palleale arcuato, margine posteriore allungato, dilatato, angoloso, subtroncato. Nei tratti dove la superficie della conchiglia è conservata, vi si osservano le strette lamelle concentriche perforate dai caratteristici forellini delle *Cliona*.

L'unico esemplare trovato a Serro Croce, benchè non perfettamente conservato, permette la identificazione di questa specie, alla quale appartiene anche la *Vulsella laeviuscula* Seg. del cenomaniano di Magliardo (provincia

di Messina), per la quale Peron notò gli intimi rapporti con la *N. Gaudryi* del cenomaniano della Tunisia.

Plicatula Fourneli Coquand.
Cyprina, cfr. *obliquissima* Seguenza.

Astarte amygdala Coq. (*Géol. et paleont. de Constantine*, pag. 196, tav. VIII, figg. 19-20). Ho riferito a questa specie il modello interno di una conchiglia piccola, inequilaterale, più larga che alta, rigonfia, col margine anteriore breve e subtroncato, margine posteriore obliquo, apici anteriori prosogiri. Questa forma si conosce del cenomaniano di Ténoukla (Algeria).

Astarte tenuicosta Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 136, tav. VII, fig. 8). Un modello esterno di una valva destra alta 6 millimetri, rotta verso il lato anteriore, col margine posteriore allungato, angoloso. La superficie è ornata da tenui costole concentriche, lamellose, regolarmente spaziate. Seguenza stabilì questa specie sopra impronte esterne, simili a questa di Serro Croce, provenienti dai lembi cenomaniani di Caltavuturo, di Magliardo e di S. Giorgio.

Crassatella Baudeti Coq.
Cardita Delettrei Coq.
Cardium Pauli Coq.
Isocardia diceras Seguenza.

Ensis cretaceus Seguenza sp. (*Solen cretaceus* Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag. 128, tav. VI, fig. 7). Ho riferito a questa specie, che Seguenza fondò sopra una impronta non completa, alcune valve che rivestono una lastra di calcite fibrosa e che hanno una forma molto allungata trasversalmente, stretta, leggermente arcuata, fortemente inequilaterale, con gli apici sub-terminali. Le valve sono poco convesse e la loro superficie è ornata da linee di accrescimento distinte, trasversali, arcuate.

Come si scorge chiaramente da questo elenco, i fossili che si raccolgono a Serro Croce sono identici a quelli del cenomaniano ad ostracee ed echinidi delle regioni circummediterranee e specialmente a quelli della regione sud della provincia di Costantina, degli altipiani della Tunisia e dei varî lembi cenomaniani della Sicilia e della Calabria meridionale, con i quali sono intimamente legati anche dalla perfetta somiglianza dei caratteri litologici, tanto che, come hanno osservato Coquand (*Sur la formation crétacée de Sicile*, Boll. de la Soc. Géol. de France, 1866) e Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 99), comparando tra loro i fossili della Sicilia, della Calabria meridionale e dell'Africa settentrionale, riesce affatto impossibile distinguere gli esemplari che provengono dalle diverse località, talmente essi si rassomi-

gliano per il colore della conchiglia e per tutti i caratteri della roccia che vi aderisce o che forma il nucleo dei modelli interni.

Stabilita così l'età cenomaniana dei fossili di Serro Croce, vediamo ora se la costituzione litologica del giacimento dal quale essi provengono, perfettamente identica a quella di tutti gli altri lembi cenomaniani della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria, possa giustificare l'affermazione che essi si trovino rimaneggiati nei sedimenti eocenici, come alcuni autori hanno preteso per i fossili di diverse località cenomaniane dell'Italia meridionale e della Sicilia nord-orientale (1).

Come fece osservare G. Seguenza, il nostro cenomaniano risulta sempre costituito da marne ed argille scagliose con intercalazioni di letti di calcite fibrosa, i cui frammenti lastriformi si trovano dappertutto sparsi abbondantemente sul suolo, e di strati calcarei o calcareo-marnosi, che predominano in alto. I fossili si trovano tanto nei calcari che nelle argille.

L'idea che essi si trovassero rimaneggiati nelle argille scagliose eoceniche dev'essere sorta dal fatto che tutte le argille scagliose venivano considerate indistintamente come appartenenti all'Eocene, benchè G. Seguenza avesse insistito più volte su questo punto, facendo osservare come « le argille scagliose nell'Italia meridionale non formano il materiale esclusivo di un sol periodo geologico, ma che invece esse si manifestano nel Cretaceo medio, nel Bartoniano, nel Liguriano, nel Tongriano e sin nel Langhiano » (*Studi geol. e paleont.*, pag. 95). Invero la somiglianza litologica tra le argille scagliose del cenomaniano, allora ascritto al cretaceo medio, e quelle terziarie, è così grande che riuscirebbe impossibile distinguerle senza la presenza nelle prime di numerosi fossili, specialmente ostracee, il cui stato di conservazione e l'aggruppamento delle specie, dappertutto uguale a quello del cenomaniano tipico dell'Africa settentrionale, si prestano male all'ipotesi di un rimaneggiamento.

Tra i caratteri che possono servire di guida per il riconoscimento delle argille scagliose del cenomaniano, non è da trascurarsi la presenza in esse di frequenti intercalazioni di strati di calcite fibrosa, i cui frammenti lastriformi con *Pinna, Ensis* ed *Hemiaster* sono sparsi abbondantemente sul suolo dei varî lembi cenomaniani finora noti nell'Italia meridionale.

Strati e lastre di calcite fibrosa, perfettamente identici a quelli del Cenomaniano, si trovano anche, ma con fossili diversi (*Halobia, Posidonomya, Trachyceras*, ecc.) fra le argille scagliose della formazione marnoso-calcareo-arenaceo-argillosa, con ricca fauna del San Cassiano-Raibl del gruppo del Monte Judica, che, come ho dimostrato in altro lavoro (*Il gruppo del M. Judica*, Boll. d. Soc. Geol. Ital., vol. XXVIII, fasc. II, 1909), rappresenta una *facies* di Flysch del Carnico, litologicamente identica a quella del Flysch eo-

(1) E. Cortese, *Brevi cenni sulla geologia della parte N-E della Sicilia*, loc. cit., pp. 187-189; *Descrizione geologica della Calabria*, loc. cit., p. 133; G. Di Stefano, *Memorie citate*.

miocenico, che si ripete nel Trias superiore dei monti di S. Stefano Quisquina, della base della Busambra e delle montagne del lato S-O del bacino di Palermo (G. G. Gemmellaro, *I Cefalopodi del Trias superiore della regione occidentale della Sicilia*, Palermo, 1904; G. Di Stefano, *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento in Sicilia*, I, pag. 262, Rend. d. R. Acc. dei Lincei, ser. 5ª, vol. XVI, fasc. 5°, Roma, 1907).

Questi fatti servono a confermare ancor più quello che già era noto, cioè che le argille scagliose dell'Italia meridionale, anzichè appartenere ad un solo periodo geologico, rappresentano piuttosto una *facies* litologica, che si ripete nel Trias superiore della Sicilia e nel Cretaceo superiore, nell'Eocene e nel Miocene della Sicilia e della Calabria meridionale.

Istologia vegetale. — *Osservazioni sull'accrescimento secondario del caule delle Monocotiledoni.* Nota del dott. Enrico Carano, presentata dal Socio R. Pirotta.

Su le cosidette formazioni secondarie del caule delle Monocotiledoni oggi possediamo numerose ricerche.

Una però delle questioni più importanti ad esse inerenti, quella cioè che riflette l'origine del meristema loro produttore, rimane ancora oggetto di controversie.

Tale meristema è primario o secondario? Dev'esso ascriversi al cilindro centrale o alla corteccia?

Ecco le domande a cui sono seguite risposte molto contradittorie. Pochi sono quelli che sostengono che il meristema sia di origine primaria. L'opinione predominante è che il meristema sia di origine secondaria e provenga precisamente dal periciclo, le cui cellule riacquisterebbero la capacità di dividersi. Altri, pur sostenendo che il meristema sia secondario, ammettono che esso provenga dalle cellule più profonde della corteccia, quelle cioè a contatto con la periferia del cilindro centrale.

Ponendo mente ai progressi oggi conseguiti dall'anatomia vegetale, così grande disparità di opinioni potrebbe arrecare una certa sorpresa, se non aggiungessimo subito che la questione di cui ci occupiamo è molto meno semplice di quel che appare a tutta prima.

Un fatto è ormai assodato ed è che il meristema in parola non ha da principio iniziali stabili, è cioè come si dice un *meristema a gradini* e quindi invade nuovi tessuti sul suo lato esterno mano mano che si differenzia internamente. Solo in seguito le iniziali diventano stabili ed allora esso si trasforma in *meristema ad iniziali.*

Desideroso di portare un contributo all'importante, per quanto controverso argomento, ho iniziato le mie ricerche su numerose specie di Gigliacee arborescenti.

In una Memoria, che presto vedrà la luce in un prossimo fascicolo degli Annali di Botanica del prof. Pirotta, sarà esposto in modo particolareggiato quel che ho osservato nel caule di *Yucca aloifolia*.

Qui riporterò soltanto i risultati a cui sono giunto per questa pianta.

Osservando il meristema produttore delle formazioni secondarie sia pure a pochi millimetri dall'apice vegetativo, non si riesce a scorgere in nessun modo se esso appartenga piuttosto alla corteccia che al cilindro centrale, non esistendo fra queste due regioni altro limite che il meristema medesimo, il quale del resto trapassa regolarmente dall'una nell'altra di esse. Un fleoterma in qualsiasi modo differenziato manca affatto.

Il meristema si può seguire fin presso l'apice; vero è però che ad un certo punto esso non si distingue più chiaramente dai tessuti contigui, essendo anche questi in uno stadio di attiva segmentazione.

Spingendosi fin presso l'apice il meristema è dunque di origine primaria.

Ma dev'esso ascriversi al cilindro centrale o alla corteccia? Come ho detto più sopra, ad una certa distanza dall'apice, dove i tessuti all'interno ed all'esterno del meristema sono pressochè differenziati, non è possibile risolvere la questione.

Sono ricorso allora allo studio dei tessuti meristematici dell'apice per tentare se mai lo sviluppo del cilindro centrale e della corteccia fosse in relazione con gli istogeni ammessi dall'Hanstein.

Ma mi sono subito accorto che una distinzione di istogeni non esiste, eccezione fatta per il dermatogeno, su la cui esistenza non cade alcun dubbio. Le sue cellule si dividono esclusivamente in senso perpendicolare alla superficie e differenziandosi non producono che l'epidermide. Al disotto del dermatogeno seguono delle serie regolari di cellule, in numero variabile, che potrebbero a prima vista interpretarsi come appartenenti al periblema.

Il passaggio però dalle serie regolari a quelle irregolari, che seguono verso il centro e che si ascrivono di solito al pleroma, è solo graduale, dimodochè è impossibile stabilire dove cessa il periblema e comincia il pleroma. D'altronde, studiando l'ulteriore differenziazione delle serie più regolari al disotto del dermatogeno, si scorge come in esse, allo stesso modo che nel pleroma, si formano i fasci vascolari.

Quindi per l'apice caulinare di *Yucca* i termini periblema e pleroma sono destituiti dell'alto significato morfologico loro attribuito dall'Hanstein e dai suoi seguaci.

Ho tentato anche per lo studio dei giovanissimi tessuti dell'apice e delle bozze fogliari di applicare i nuovi criteri ammessi dal Gravis (1), dal Bon-

(1) Gravis A., *Recherches anatomiques et physiologiques sur le Tradescantia virginica* L. Extrait du vol. LVII des Mémoires couronnés et Mémoires des savants étrangers, publiés par l'Acad. royale des Sciences etc. de Belgique, 1898.

nier (1) e dal Flot (2) ed ho con soddisfazione constatato che per alcuni riguardi le mie osservazioni concordavano con le idee di questi autori.

Così ad es. ho trovato che la prima differenziazione dei tessuti meristematici si effettua soltanto in corrispondenza della più giovane bozza fogliare, come anche in corrispondenza di essa si effettua la formazione dei primi fasci procambiali.

Ho notato altresì che fra i tessuti della foglia e delle gemme ascellari e quelli del caule vi è omologia perfetta, contrariamente a quanto ammette la teoria di Hanstein, che esclude dalla costituzione della foglia e della gemma la partecipazione del pleroma dell'apice produttore.

Ma la nuova teoria dei botanici francesi ammette anche che, con la prima differenziazione nei tessuti meristematici delle giovanissime foglioline, si rendono manifesti tre istogeni, dei quali uno per l'epidermide, il cosidetto *meristema epidermico*; l'altro per la corteccia, il *meristema corticale*; il terzo per il cilindro centrale, il *meristema vascolare*.

Ora, all'infuori del meristema epidermico che è molto evidente, la distinzione degli altri due istogeni non è affatto accennata, secondo me, nelle foglioline di *Yucca*. Ho eseguito all'uopo numerose serie di sezioni trasversali e longitudinali in apici di piante adulte e di piantine da poco germinate e non ho mai trovato la distinzione suddetta. Anzi le mie osservazioni mi hanno condotto a concludere che è impossibile fare differenza tra meristema vascolare e meristema corticale. Ho notato infatti che dei fasci possonsi formare anche per divisione dello cellule immediatamente al disotto del meristema epidermico, di quelle cellule cioè che dovrebbero appartenere al meristema corticale. La teoria dei francesi invece esclude che si possano formare dei fasci al di fuori del meristema vascolare.

Sempre allo scopo di stabilire l'appartenenza del meristema all'una o all'altra delle due regioni che si sogliono distinguere nella struttura primaria del caule, ho osservato se la differenziazione dei tessuti avvenisse nel caule di *Yucca* secondo la regola generale ammessa dal Mangin (3) per le Monocotiledoni, cioè centrifugamente per il cilindro centrale, e centripetamente per la corteccia. Ora ho notato che realmente la differenziazione s'inizia nel centro del caule per muovere verso la periferia. Per la corteccia però ho visto che

(1) Bonnier G., *Sur la différenciation des tissus vasculaires de la feuille et de la tige*. Comptes-rendus Acad. Sc., Paris, T. CXXXI, 31 déc. 1900, pag. 1276.

(2) Flot L., I. *Sur l'origine commune des tissus dans la feuille et dans la tige des Phanérogames*. Comptes-rendus Acad. Sc., T. CXXXI, 31 déc. 1900, pag. 1319; II. *Recherches sur la naissance de feuilles et sur l'origine foliaire de la tige*. Revue générale de Botanique, vol. 17-18-19, 1905-1907.

(3) Mangin L., *Origine et insertion des racines adventives et modifications corrélatives de la tige chez les Monocotylédones*. Annales des Sc. Naturelles. - Bot., VI série, vol. XIV, 1882.

le cellule ultime a differenziarsi non sono le più interne bensì le più esterne, ciò che è in contraddizione con quanto sostiene il Mangin. E ad ogni modo neanche è possibile secondo la regola di quest'autore stabilire un limite netto fra cilindro centrale e corteccia.

Quel che si osserva di reale nell'apice vegetativo è che le cellule delle serie pericline si dividono ripetutamente mediante pareti parallele alla superficie, dimodochè il primitivo ordinamento a poco a poco scompare ed invece si rendono evidenti delle lunghe serie anticline che scorrono dalla periferia del caule verso il centro, in modo uguale a quelle descritte dallo Strasburger per il caule di *Washingtonia* (1).

È impossibile in queste lunghe anticline indicare un qualsiasi limite che accenni alla distinzione di cilindro centrale e corteccia.

La differenziazione nell'enorme massa di tessuti meristematici così prodotti s'inizia verso il centro ed il meristema produttore dei primi fasci procambiali man mano che si differenzia internamente in nuovi fasci e parenchima interfasciale si sposta verso la periferia, utilizzando i tessuti meristematici situati sul suo lato esterno. Ad un certo momento però anche questi tessuti esterni raggiungono la loro differenziazione e non pertanto il meristema continua ad utilizzarne le cellule. Allora si capisce come il meristema, rinnovandosi a spese di elementi adulti che riacquistano la capacità di dividersi, diventa secondario. Cosicchè esso gradualmente da primario si trasforma in secondario; e nel medesimo modo passano da primarî a secondarî i tessuti da esso prodotti. Un fascio comune ad es. che nella sua estremità superiore è di origine primaria, è secondario nella sua estremità inferiore periferica, dove mette capo alle formazioni secondarie.

Concludendo ora sull'origine del meristema, è impossibile poter asserire che esso appartenga piuttosto al cilindro centrale che alla corteccia o viceversa, dappoichè differenza fra queste due regioni basata sullo sviluppo di esse dai tessuti meristematici dell'apice, come abbiamo visto, non esiste.

Il meristema continua ad invadere nuove cellule situate sul suo lato esterno, finchè una serie di tali cellule non acquista la capacità di dividersi indefinitamente; ed allora esso, assunte le sue iniziali stabili, non si sposta più, non solo ma diventa ad attività bilaterale, producendo anche sul suo lato esterno, centripetamente, dei nuovi tessuti di natura parenchimatica. Solo in questo stadio, e non prima, è possibile nel caule far distinzione di due regioni una all'interno del meristema ed a sviluppo centrifugo, l'altra all'esterno e risultante in parte di tessuto parenchimatico primario sfuggito all'invasione del meristema ed in parte di tessuto parenchimatico secondario a sviluppo centripeto.

(1) Strasburger E., *Ueber die Verdickungsweise der Stämme von Palmen und Schraubenbäumen*. Jahrbücher für wissensch. Botanik, Bd. XLIII, 1906, pag. 584.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano)*. Nota V di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano)*. Nota IV di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sulla esistenza di un glucoside nell'olivo*. Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa*. Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

Chimica. — *Sull'origine e sulla funzione fisiologica dei pentosani nelle piante*. Nota di Ciro Ravenna e Edoardo Cereser, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica-fisica. — *Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° c*. Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina*. Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.

rendiconti-lincei-matematica-e-applicazioni_1909-09-05_18_part-2

2024-12-04

Box: IA40528323
Old Pallet: IA405283

Series 5 1909-09-05: Vol 18 Part 2

INTERNET ARCHIVE

1120-6330

iposizione elet-

e F. Bottazzi.

[illegible] carbonio, ecc. sospesi in acqua migrano verso l'elettrodo positivo. Nella stessa direzione dovrebbe migrare il cloroformio sospeso in acqua, conforme alla regola di Cohen (3), avendo esso una costante di dielettricità pari a circa 5 (a 18° C), mentre quella dell'acqua è = 80 circa (4). Il cloroformio, che ha una costante di dielettricità = 5,02 dovrebbe dimostrarsi positivo rispetto allo zolfo, la cui costante di dielettricità è = 2-4; invece negli esperimenti di Cohen si dimostrò, unica eccezione alla sua legge, negativo (Winkelmann's Handb., IV, 967, 1903).

Dell'iodoformio Hardy (5) dice che, sottoposto in acqua all'azione d'un campo elettrico fortissimo (500 volta per centimetro), si sposta e subisce decomposizione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Winkelmann's Handb. d. Physik, (2e Aufl.), IV, 2: Elektrizit. u. Magnet., I,949, 1905.

(3) Wied. Ann., LXIV, 217, 1898.

(4) Ved. Winkelmann's Handb. (2e Aufl.), IV, 1: Elektr. und Magn. I, 118 e segg., 1903. — Vedi anche: A. Müller, Allgem. Chemie der Kolloide. Leipzig, 1907, pag. 41.

(5) Hardy and Willcock, Proc. Roy. Soc., LXXII, 200, 1903. Cit. in Hardy, Journ. of Physiology, XXXIII, 257, 1905-6.

È noto che una quantità di sostanze anorganiche e organiche possono subire il processo di scomposizione (ossidazione all'anodo, riduzione al catodo, ecc.) elettrolitica, questa essendo più o meno intensa a seconda delle condizioni in cui si fa l'esperimento (1), e che avviene anche un'ossidazione elettrolitica immediata di molecole non ionizzate (2). La letteratura completa sulle ossidazioni e riduzioni elettrolitiche di sostanze organiche trovasi nelle monografie di K. Elbs (3), di W. Löb (4) e di F. B. Ahrens (5).

Per quanto riguarda îl cloroformio, Förster (6) accenna al fatto che nell'elettrolisi di una soluzione di cloruro, alla quale siasi aggiunto dell'alcool o dell'acetone, si forma cloroformio, sebbene in piccolissima quantità; ma non parla di scomposizione elettrolitica del cloroformio. Nè altrove ho potuto trovare accenno a una tale scomposizione.

Ora io ho ripetutamente osservato che il cloroformio subisce una scomposizione elettrolitica in corrispondenza dell'anodo, con formazione di acido cloridrico.

Ecco com'erano fatti gli esperimenti:

Adoperavo la disposizione rappresentata nella fig. 2 della Nota pubblicata in questi Rendiconti (vol. VVIII, sez. 5ª, 1° sem., fasc. 10°, 16 maggio 1909, pag. 487) per ricerche di trasporto elettrico, e una corrente di 110 volta. Facevo un'emulsione di cloroformio (già sbattuto e lavato con acqua distillata parecchie volte), e la introducevo o in tutti e tre i recipienti, o solo nel recipiente II, mettendo in questo caso nei due recipienti estremi I e III, in cui pescano gli elettrodi di platino, acqua distillata.

Fatta passare la corrente per 24, 48 o più ore, prima esploravo la reazione dei tre liquidi, e poi cercavo di mettere in evidenza la presenza dei Cl^- acidificando leggermente i liquidi con HNO_3 e trattandoli con soluzione di $Ag\,NO_3$.

In tutti i casi ho osservato reazione acida più o meno forte del liquido in cui era immerso l'elettrodo positivo, e reazione del cloro col nitrato d'argento in questo stesso liquido. Gli altri due liquidi o non presentavano questa reazione o solo in grado minimo e trascurabile. È superfluo aggiungere che l'emulsione originale di cloroformio non aveva reazione acida nè diveniva nemmeno minimamente opalescente quando era saggiata, dopo acidificazione, con nitrato di argento.

(1) Ved. Fr. Foerster. Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig, 1905. Kap. 15. S. 444-494.

(2) L. c., pag, 491.

(3) K. Elbs. Uebunsgbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle, 1902.

(4) W. Loeb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3e Aufl. Halle, 1905.

(5) F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2e Aufl. Stuttgart, 1903.

(6) Loc. cit., pag. 443.

Generalmente la quantità di clorioni formatisi era maggiore quando l'emulsione era messa in tutti e tre i vasi, vale a dire quando sin dal principio il cloroformio veniva a contatto dell'elettrodo metallico.

Ma siccome la scomposizione del cloroformio avviene anche quando l'emulsione di esso viene messa nel vaso di mezzo, bisogna ammettere che il cloroformio migri verso il vaso I, presenta cioè trasporto anodico.

Il fatto da me osservato, cioè *la migrazione anodica del cloroformio sottoposto* (allo stato in parte di soluzione e in parte di emulsione) *all'azione di un forte campo elettrico, e la scomposizione elettrolitica di esso all'anodo con formazione di acido cloridrico*, m'interessa oltre che per sè stesso, anche perchè ne viene di conseguenza che, quando si usa il cloroformio per impedire la putrefazione di liquidi organici tenuti a dializzare per molto tempo, siccome il cloroformio è fortemente assorbito [1] dalle proteine e da altri colloidi, è necessario scacciarlo interamente da questi liquidi mediante il vuoto, prima di servirsene in ricerche di trasporto elettrico.

Meccanica. — *Sulle equazioni generali della dinamica.* Nota del prof. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

In questa Nota si cercano le equazioni generali del moto d'un sistema qualunque olonomo o non-olonomo, sotto una forma tale da contenere, come caso particolare, le ordinarie equazioni di Lagrange e di Hamilton. Il problema non è nuovo; fu trattato già da varî autori: principalmente da Boltzmann [2] e da Hamel [3]. Ma il metodo qui seguìto, prendendo le mosse da una nuova enunciazione del problema, è più diretto dei precedenti, e presenta taluni vantaggi; non ultimo quello di eliminare ogni considerazione non strettamente connessa alla questione e ogni artifizio che nasconda la vera essenza analitica delle trasformazioni che si operano.

Per abbreviare i calcoli, cominciamo a considerare un sistema olonomo con vincoli indipendenti dal tempo; si vedrà poi quali sono le modificazioni da farsi nel caso più generale. Se

$$(1) \qquad L_1 = 0\,,\ L_2 = 0\,,\ \ldots\,,\ L_k = 0\,.$$

sono le equazioni dei vincoli, le equazioni del moto, quali risultano dalla di-

[1] B. Moore and H. E. Roaf. Proceed. of the Roy. Soc., vol. 73, pag. 382, 1904; B, vol. 77, p. 86, 1905; Thomson Yates and Johnston Laboratories Report., vol. VI, parte 1ª, pag. 151, 1905.

[2] Wiener Ak. Sitzungberichte, 1902. V. anche Wittaker, *Analytical Dinamics*, § 30.

[3] *Die Lagrange-Eulerschen Gleichungen der Mechanik.* Zeitschrift f. Math. u. Phys. B. 50, 1904. In questa Memoria trovasi un'ampia bibliografia. Vedi anche Appell, *Les mouvements de roulement.* Scientia.

retta applicazione dei principî di D'Alembert e dei lavori virtuali, sono

$$(2)\qquad \begin{aligned} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= X_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial x_i} \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} &= Y_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \qquad (i = 1, 2, \dots, n). \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} &= Z_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \end{aligned}$$

Proponiamoci di risolvere la questione seguente: Sostituire alle (1) e (2) un sistema di equazioni del primo ordine che non contengano più i moltiplicatori λ.

A tal fine aggiungiamo alle relazioni

$$(3)\qquad \sum_i \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} x_i' + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} y_i' + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} z_i' \right) = \xi_j = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, k)$$

le seguenti:

$$(3')\qquad \sum_i (a_{ri} x_i' + b_{ri} y_i' + c_{ri} z_i') = u_r, \qquad (r = k+1, \dots, 3n)$$

ove le $\alpha_{ri}, b_{ri}, c_{ri}$ sono funzioni delle x, y, z, e le u_r certe $3n - k$ nuove variabili. La risoluzione delle (3) e (3') darà luogo a equazioni della forma

$$(4)\qquad x_i' = \sum_{s=k+1}^{3n} \alpha_{si} u_s \quad , \quad y_i' = \sum_s \beta_{si} u_s \quad , \quad z_s' = \sum_s \gamma_{si} u_s ;$$

perciò si avrà identicamente

$$(5)\qquad \begin{aligned} &\sum_j (a_{ri} \alpha_{ri} + b_{ri} \beta_{ri} + c_{ri} \gamma_{ri}) = 1 \\ &\sum_j (a_{ri} \alpha_{si} + b_{ri} \beta_{si} + c_{ri} \gamma_{si}) = 0 \quad (r \neq s) \\ &\sum_j \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{si} + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \beta_{si} + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \gamma_{si} \right) = 0 \\ &\qquad \begin{pmatrix} r, s = k+1, \dots, 3n \\ j = 1, 2, \dots, k \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Si noti che, inversamente, i secondi membri delle (4) si ridurranno ai rispettivi primi membri quando alle u si sostituiscano i loro valori; ma non identicamente, bensì in virtù delle (3).

Ciò posto, moltiplicando le (2) ordinatamente per $\alpha_{ri}, \beta_{ri}, \gamma_{ri}$ e sommando si ottiene

$$\sum_i m_i \left(\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt} \right) =$$

$$= \sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) + \sum_j \lambda_j \sum_i \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \cdots \right).$$

Per la (5) l'ultima somma è nulla; talchè, posto

$$\sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) = U_r ,$$

si ha

$$\sum_i m_i \left(\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt} \right) = U_r .$$

Ma

$$\alpha_{ri} = \frac{\partial x'_i}{\partial u_r} \quad \text{e analoghe;}$$

e

$$\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} = \frac{d}{dt} (\alpha_{ri} x'_i) - x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} \quad \text{e analoghe;}$$

per conseguenza, posto

$$2T = \sum_i m_i (x'^2_i + y'^2_i + z'^2_i),$$

si ottiene

$$(6) \qquad \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u_r} - \sum_i m_i \left(x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + y'_i \frac{d\beta_{ri}}{dt} + z'_i \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right) = U_r$$

$$(r = k + 1 \ldots 3n).$$

Ora, essendo T funzione delle u (quadratica, con coefficienti dipendenti dalle coordinate), e $m_i x'_i = \frac{\partial T}{\partial x'_i}$, si sarebbe tentati di scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i} ;$$

tanto più che l'uso di questa formula conduce a risultati giusti nel caso dei sistemi olonomi, e ne vedremo la ragione; ma è facile comprendere che per essere esatti bisogna scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_{s=k+1}^{3n} \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i} + \sum_{h=1}^{k} \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial \xi_h}{\partial x'_i} ,$$

talchè abbiamo infine

$$(7) \qquad m_i x_i' = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} a_{si} + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial L_h}{\partial x_i}.$$

Allora la somma che comparisce nella (6), e che indicheremo con S_r, diventa

$$(8) \qquad S_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \left(a_{si} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + b_{si} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + c_{si} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right) +$$
$$+ \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_i} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial y_i} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial z_i} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right),$$

tralasciando la limitazione degl'indici, che si troverà indicata una volta per sempre. Posto

$$S_r = M_r + N_r,$$

calcoleremo la prima parte M_r, il calcolo della seconda essendo identico.

A tal fine osserviamo che

$$\frac{d\alpha_{ri}}{dt} = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} x_j' + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} y_j' + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} z_j' \right) \text{ (e analoghe)},$$

$$x_j' = \sum_{l=k+1}^{3n} \alpha_{lj} u_l \qquad \text{(e analoghe)};$$

perciò sostituendo e ordinando opportunamente si trova

$$M_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} + b_{si} \frac{\partial \beta_{ri}}{\partial x_j} + c_{si} \frac{\partial \gamma_{ri}}{\partial x_j} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} + \cdots \right) + \gamma_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} + \cdots \right) \right\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(9) \qquad M_r = - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left(a_{ri} \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial x_j} + b_{ri} \frac{\partial \beta_{si}}{\partial x_j} + c_{ri} \frac{\partial \gamma_{si}}{\partial x_j} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{lj} \left(\alpha_{ri} \frac{\partial a_{si}}{\partial y_j} + \cdots \right) + \gamma_{lj} \left(\alpha_{ri} \frac{\partial a_{si}}{\partial z_j} + \cdots \right) \right\}.$$

D'altra parte poniamo

$$P_r = \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \frac{\partial T}{\partial y_i} \beta_{ri} + \frac{\partial T}{\partial z_i} \gamma_{ri} \right),$$

e calcoliamo quest'espressione. Si ha intanto

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_j \left(\frac{\partial T}{\partial x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial y_j'} \frac{\partial y_j'}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial z_j'} \frac{\partial z_j'}{\partial x_i} \right) \text{ (e analoghe)};$$

e in virtù delle (7),

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right) +$$
$$+ \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_j \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial y_j} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial z_j} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right);$$

quindi sostituendo in P_r, esso risulta la somma delle due parti seguenti:

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \cdots \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial z_i} + \cdots \right) \right\}$$

$$\mathfrak{T}_r = \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \sum_j \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \cdots \right) + \beta_{ri} \cdots \right.$$
$$\left. + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \right\}.$$

Consideriamo la T_r; chè ciò che si dice per essa, vale anche per la $\mathfrak{T}_r$. Essendo

$$\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} = \sum_l \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} u_l \text{ (e analoghe),}$$

si ha, sostituendo e ordinando opportunamente,

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial \beta_{lj}}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial \gamma_{lj}}{\partial x_i} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial z_i} + \cdots \right) \right\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(10) \quad T_r = -\sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} + \beta_{lj} \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} + \gamma_{lj} \frac{\partial c_{sj}}{\partial x_i} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} + \cdots \right) \right\}.$$

Se ora si pone per brevità

$$E^r_{sj} = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left(\frac{\partial b_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} \right) + \gamma_{ri} \left(\frac{\partial c_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} \right) \right\}$$

$$F^r_{sj} = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial y_j} - \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left(\quad . \quad . \quad . \quad . \right) + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \right\}$$

$$G^r_{sj} = \sum_i \left\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial z_j} - \frac{\partial c_{si}}{\partial x_i} \right) + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \right\},$$

dalla sottrazione delle (9) e (10) si trae subito

$$(11) \qquad -\mathrm{M}_r + \mathrm{T}_r = \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj}) .$$

Dopo ciò si vede immediatamente che lo stesso calcolo applicato alle N_r e $\mathfrak{T}_r$ porta alla conclusione

$$\mathrm{N}_r - \mathfrak{T}_r = 0 ,$$

giacchè le E_{sj}, F_{sj}, G_{sj} corrispondenti sono nulle identicamente. Allora

$$\mathrm{S}_r = \mathrm{M}_r + \mathrm{N}_r = \mathrm{M}_r - \mathrm{T}_r + \mathrm{T}_r + \mathfrak{T}_r = \mathrm{M}_r - \mathrm{T}_r + \mathrm{P}_r ;$$

ossia per la (11)

$$\mathrm{S}_r = \mathrm{P}_r - \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj}) .$$

In seguito a ciò le equazioni (6) del moto diventano

$$(12) \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_r}\right) - \mathrm{P}_r = \mathrm{U}_r - \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj})$$
$$(r = k+1 , \ldots , 3n) .$$

Queste equazioni insieme colle seguenti

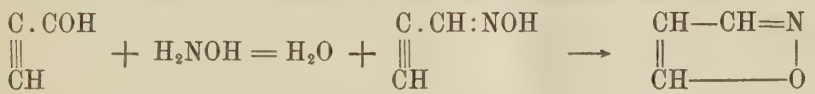
$$(12') \qquad \frac{dx_i}{dt} = \sum_s \alpha_{si}\,u_s \quad , \quad \frac{dy_i}{dt} = \sum_s \beta_{si}\,u_s \quad , \quad \frac{dz_i}{dt} = \sum_s \gamma_{si}\,u_s$$
$$(i = 1 , 2 , \ldots , n) ,$$

formano un sistema di $6n - k$ *equazioni del prim'ordine* tra le $6n - k$ funzioni $x_i\,y_i\,z_i\,(i = 1 , 2 , \ldots , n)$ e $u_s (s = k+1 , \ldots , 3n)$; sistema che si riduce in sostanza a $2(3n - k)$ equazioni differenziali, perchè ammette evidentemente gl' integrali (o meglio le relazioni invarianti) $\mathrm{L}_1 = 0 , \mathrm{L}_2 = 0 , \ldots ,$ $\mathrm{L}_k = 0$. Il problema proposto è risoluto nel modo più generale. In altra Nota mostrerò che le (12) e (12'), convenientemente interpretate, valgono anche per i sistemi non olonomi.

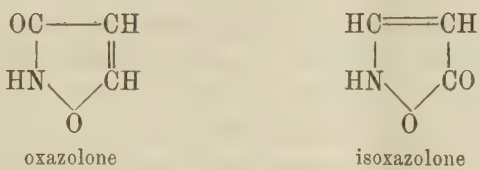
Chimica. — *Sull'addizione dell'idrossilammina a derivati acetilenici* (1). Nota preliminare di E. Oliveri-Mandalà, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

L'azione dell'idrossilammina sopra sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio e carbonio è stata fin'ora poco studiata.

Dall'aldeide propiolica Claisen (2) per azione dell'idrossilammina ottenne l'*isoxazolo*, e ciò per la facilità, con la quale i legami acetilenici tendono a dare composti a legami più semplici; per cui invece della corrispondente ossima, si formò il composto eterociclico:



Ruhemann poi insieme con Cunnington e Stopleton (3), nei suoi studî sull'azione delle basi sopra gli acidi della serie acetilenica, ottenne, nella reazione fra idrossilammina ed etere fenil-propiolico in soluzione neutra, un 5-fenil-3-oxazolone, che può considerarsi derivato da un nucleo *3-oxazolonico*, ancora non conosciuto. Questo differisce dall'isoxazolone ottenuto e studiato da Claisen (4) per la posizione del carbonile rispetto all'ossigeno:



La reazione secondo i citati Autori deve interpretarsi ammettendo la preliminare formazione di un acido idrossammico, poi migrazione dell'idrogeno ossimidico e contemporanea chiusura di un anello eterociclico:

I) $C_6H_5 . C{\equiv}C . COOR + NH_2 . OH = R . OH + C_6H_5 . C{\equiv}C . CO . NHOH$

II)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Palermo.
(2) Berichte *31*, 1082 (1896); *36*, 3644 (1903).
(3) Journ. of the Chem. Soc. *75*, 957 (1892); *77*, 239 (1900).
(4) Berichte *24*, 148 (1891).

In entrambe queste esperienze, eseguite cioè tanto con l'aldeide propiolica quanto con l'etere fenil-propiolico, l'idrossilammina, invece di addizionarsi ai tripli legami, ha reagito nel suo modo caratteristico sul gruppo carbonilico o su quello carbossietilico, formando l'ossima da un canto e l'acido idrossammico dall'altro. Epperò riusciva tanto più interessante di esaminare il comportamento dell'idrossilammina di fronte ad altri derivati acetilenici (eteri), variando le condizioni di esperienza, operando ora in soluzione alcalina, ora neutra o acida, condizioni che influenzano notevolmente il risultato della reazione.

Invero sembrava anche possibile di ottenere l'addizione della base al legame multiplo, dopochè i bei lavori di Harries ed allievi avevano già dimostrato che i chetoni non saturi derivati dall'etilene, in opportune condizioni di esperienza, non reagiscono con l'idrossilammina fornendo chetossime, ma la addizionano bensì direttamente al posto del doppio legame con formazione di *idrossil-chetoni*:

$$\begin{array}{l} -CO \\ | \\ CH \\ \| \\ -CH \end{array} + NH_2O = \begin{array}{l} -CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ -CH-NH.OH \end{array}$$

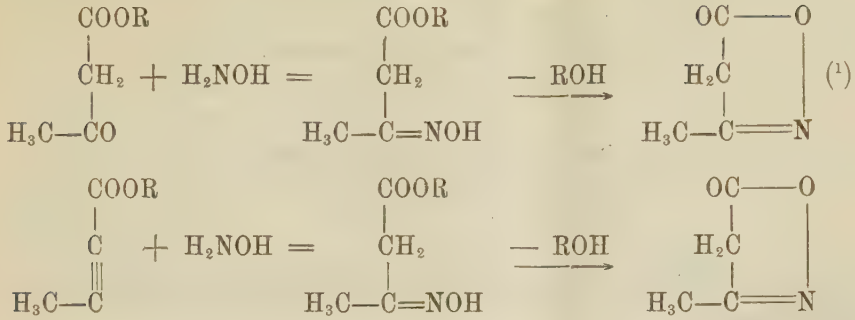
Senza intrattenermi per ora sulle varie previsioni che teoreticamente si possono fare pei casi da me presi in esame, mi preme intanto di comunicare in questa Nota preliminare il primo risultato ottenuto, dal quale si deve dedurre che l'addizione dell'idrossilammina ad atomi di carbonio uniti da triplo legame può effettivamente aver luogo.

Dall'azione di questa base sull'*etere tetrolico* in soluzione alcoolica lievemente alcalina per idrato sodico, io ho ottenuto come unico prodotto di reazione isolabile, un metil-isoxazolone che si è mostrato identico a quello che Hantzsch (1) ebbe per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere acetacetico. La soluzione alcoolica è stata riscaldata per qualche ora a b. m., ed indi si è lasciato il tutto in riposo per due giorni. Per evaporazione dell'alcool rimase un liquido giallo che fu sciolto in acqua ed estratto con etere. Questo asportò, mescolato con un po' di etere tetrolico inalterato, il prodotto della reazione, il quale si purificò nel miglior modo facendone il sale di argento.

La reazione con somma probabilità sarà avvenuta analogamente a quella descritta da Hantzsch con formazione intermedia dell'ossima dell'etere ace-

(1) Berichte *24*, 496 (1891).

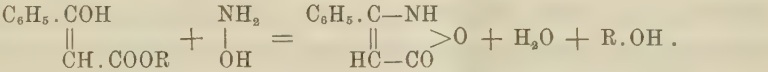
tacetico e susseguente eliminazione di alcool:



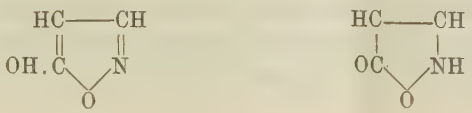
Ed infatti è alla instabilità di questa ossima, che facilmente per eliminazione di alcool tende a formare il nucleo dell'isoxazolo, che si deve ascrivere la difficoltà di ottenerla. R. Schiff (²) solamente con un artificio (facendo agire cloridrato di idrossilammina e anilina sull'etere acetacetico) preparò questa ossima, la quale in ogni caso si mostrò facilmente trasformabile nel γ. metil-isoxazolone.

È degno di nota il fatto che l'addizione dell'idrossilammina agli atomi di carbonio uniti da triplo legame è avvenuta nello stesso modo, nel quale ne ha luogo l'addizione ai tripli legami fra carbonio e azoto.

(¹) Uhlenhuth (Ann. der Chemie *296*, pag. 37, 1897) per il fatto che il sale di argento del metil-isoxazolone di Hantzsch con ioduri alcoolici fornisce derivati in cui l'alchile è attaccato all'azoto, conchiude che la sostanza deve contenere il gruppo immidico e che nella reazione di Hantzsch l'etere acetacetico ha dovuto reagire nella forma enolica



A mio avviso, il fatto che l'isoxazolone di Hantzsch fornisce derivati alchilici all'azoto, non può senz'altro autorizzare ad ammettere che la reazione sia andata secondo Uhlenhuth, giacchè è noto dalle ricerche di Raube (B. 30, 1614, 1897) che gli isoxazoloni possono dare due serie di eteri isomeri: uno all'azoto e l'altro all'ossigeno e che perciò, per il nucleo in questione, possono egualmente prendersi in considerazione le formule tautomere seguenti:



eterificabili in vario modo, le quali sarebbero entrambe forme enoliche di quella fondamentale non eterificabile, cheto-metilenica.

(²) Berichte *28*, 2731 (1895).

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili

$$\begin{array}{l} RC \\ \| \\ N \end{array} + \begin{array}{l} NOH \\ \| \\ H_2 \end{array} = \begin{array}{l} R.C{=}NOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} RC \\ \| \\ RC \end{array} + \begin{array}{l} NOH \\ \| \\ H_2 \end{array} = \begin{array}{l} R.C{=}NOH \\ | \\ R.CH_2 \end{array}$$

reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti

$$\begin{array}{l} -C \\ \| \\ -C \end{array} \qquad \begin{array}{l} -C \\ \| \\ N \end{array}$$

messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochimica dei composti dell'azoto trivalente, e da Peratoner e allievi [1] nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

Chimica. — *Racemi parziali nei derivati della santonina* [2]. Nota di M. Levi-Malvano e A. Mannino, presentata dal Socio E. Paternò.

A. Ladenburg [3], in una Memoria pubblicata alcuni mesi or sono e riassuntiva dei suoi lavori sui racemi parziali, dice che questo nome è stato proposto da E. Fischer per indicare composti di addizione ancora otticamente attivi, perchè il potere rotatorio dei loro atomi di carbonio asimmetrico è di valore diverso, e quindi solo parzialmente compensato.

Tale avrebbe dovuto essere un composto di acido d-mannonico e d-gluconico e uno di acido l-mannonico e d-gluconico che il Fischer però non riuscì ad ottenere.

I racemi parziali, studiati dal Ladenburg, sono invece sali di acidi organici, p. es. r-pirotartrato di stricnina. A questo proposito il Ladenburg dice che importa insistere sul fatto che i racemi parziali del Fischer non sono mai stati ottenuti, e che quand'anche fossero stati ottenuti non avrebbero avuto che scarsa importanza di fronte ai sali parzialmente racemici.

(1) Gazzetta *38*, 76 (1908) e seg.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

(3) Lieb. Ann., 364. pag. 227, 1909.

Ci sia lecito rilevare anzitutto un errore di fatto in cui è incorso il Ladenburg: fin dal 1899 A. Andreocci (1) ottenne un racemo parziale e attivo per cristallizzazione dall'alcool della miscela dell'acetildesmotroposantonina e dell'acetil-levodesmotroposantonina. Questo racemo fu studiato cristallograficamente da A. Millosevich, il quale trovò che differisce dai suoi componenti e mostra emiedria emimorfa.

L'anno scorso noi ne stabilimmo i limiti di esistenza, tracciando il diagramma di fusione delle miscele dei suoi componenti puri e in soluzione nella naftalina (2).

L'importanza di tali racemi parziali deriva dalla loro possibile esistenza stabilita dai fatti suaccennati, e di cui occorre tener conto nello studio di una serie di stereoisomeri per non accettare senz'altro un composto attivo, il quale può essere un racemo parziale, per un individuo semplice.

Il Fischer (3) dall'esperienze succitate concluse: « Quantunque i risultati negativi non siano completamente probatorî, però le osservazioni fatte dimostrano in ogni modo che non c'è una grande tendenza alla formazione di racemi parziali ».

Noi allo scopo di esaminare l'estendersi del fenomeno nella serie dei derivati della santonina, abbiamo studiato i seguenti casi con lo stesso metodo adoperato nel nostro precedente lavoro, cioè stabilendo i punti eutectici di sistemi ternarii formati dai due componenti attivi e da un solvente:

1. Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina in soluzione nella naftalina.

2. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso in soluzione nell'acetanilide e in soluzione in acido acetico.

3. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso negli stessi solventi.

4. Riferiamo qui anche i risultati ottenuti nello studio dell'acido santonoso racemico vero che non avevamo riferito nella Memoria precedente.

Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina.

Il metodo proposto dal Bruni per diagnosticare l'esistenza di un composto racemico, esaminando i punti di fusione delle soluzioni eutectiche dei suoi componenti in una terza sostanza si può applicare in pratica in diversi modi e più o meno completamente.

Adriani e Smitz applicarono questo metodo osservando i punti di fusione di miscele dei due componenti in proporzioni diverse e di una terza sostanza fino ad ottenere una serie di punti eutectici riuniti da una curva. Già lo

(1) Gazz. Chim. It. 29, pag. 513, 1899.
(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 484, 1908.
(3) Ber. d. D. Ch. Ges. 27, pag. 3225, 1894.

Smitz però aveva osservato che questo metodo può dare risultati poco netti quando non si riesca a distinguere i due componenti attivi e il racemo della terza sostanza; e in realtà noi procedendo in questa maniera col sistema in esame non riuscimmo ad avere risultati soddisfacenti. Quindi senza determinare intieramente le curve eutectiche osservammo solo i punti eutectici del composto racemico in soluzione nella naftalina e i due punti eutectici di una soluzione satura del composto racemico e contenente inoltre una certa quantità di uno dei due componenti attivi, e di una soluzione preparata nello stesso modo, ma contenente una certa quantità dell'altro componente.

Questi tre punti eutectici furono determinati ciascuno a parecchie riprese e con miscele di composizione diversa esaminando la curva di fusione di ciascuna di queste, la quale mostrava ogni volta un arresto del termometro alla stessa temperatura e più o meno considerevole a seconda della quantità di eutectico esistente nel conglomerato solido. Lo svantaggio di questo metodo sta nella quantità di sostanza che occorre adoperare. Noi ne adoperavamo da tre a quattro grammi contenuti in una provetta immersa in un solito apparecchio per crioscopia. Il termometro immerso nella sostanza era un Golaz diviso in quinti di grado. Le varie miscele erano fuse e lasciate risolidificare lentamente col termometro immerso; quindi si riscaldava lentamente notando la temperatura di quindici secondi in quindici secondi. Tutte e tre le volte quando per successive aggiunte di sostanza al solvente arrivammo alla concentrazione eutectica osservammo una fusione brusca e un lungo arresto nel termometro.

Il composto racemico fu preparato per cristallizzazione dall'alcool di una miscela equimolecolare di acetildesmotroposantonina e di acetilisodesmotroposantonina. Questa soluzione fatta cristallizzare sotto il microscopio mostra dei prismi assolutamente differenti dagli aghi di cui sono formati i due componenti. Del composto racemico così preparato fu preso il potere rotatorio:

Sostanza gr. 0,4744
Alcool cc. 25
Lunghezza del tubo cm. 20
Rotazione osservata $\alpha_D = + 4{,}00$
Potere rotatorio specifico $(\alpha)_D = + 108$
Potere rotatorio calcolato $(\alpha)_D = + 107{,}7$.

L'esperienze fatte sono riassunte nel seguente specchietto che mostra i tre punti eutectici osservati:

Racemo	55°,9
Racemo + acetildesmotroposantonina	55°
Racemo + acetilisodesmotroposantonina	54°,9

L'esistenza del racemo parziale è dunque dimostrata anche in questo caso. Ci riserviamo di far misurare i cristalli per vedere se presentano i fenomeni di emiedria caratteristici delle forme attive.

Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.

Tanto il punto di fusione della naftalina quanto quello del fenantrene sono notevolmente innalzati dall'aggiunta di una piccola quantità di uno dei tre acidi desmotroposantonosi; pare quindi che diano con questi soluzioni solide, e non possono perciò servire pel metodo del Bruni.

L'acetanilide di punto di fusione 112° si mostrò invece un buon solvente per questi acidi.

Lo studio di questo sistema fu fatto preparando miscele in proporzioni diverse dei due componenti attivi e a ciascuna di queste aggiungendo quantità crescenti di acetanilide. Di ciascuna di queste miscele contenute in una provetta con termometro immerso, si determinò col metodo già adoperato per la nostra precedente Memoria il punto di fusione, cioè il punto in cui spariscono gli ultimi cristallini dal liquido. Si trovò così un certo numero di punti eutectici che permettono di stabilire la posizione della curva.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella in cui si riportano solo le proporzioni dei due componenti senza tener conto della quantità del solvente.

La lettera *d* indica l'acido desmotroposantonoso, *i* l'acido isodesmotroposantonoso.

Num.	*d*	*i*	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	90
4	50	50	92
5	45	55	93,6
6	20	80	98
7	0	100	101,4

I risultati ottenuti mostrarono la non esistenza del racemo parziale, il quale però poteva esistere a temperature inferiori.

Per estendere la nostra ricerca in questo senso esaminammo il comportamento dei due acidi in soluzione nell'acido acetico.

In questo caso adoperammo un comune apparecchio di crioscopia e un termometro Baudin diviso in cinquantesimi di grado. Osservammo invece dei punti di fusione i punti di congelamento, attenendoci al modo di procedere già adottato da Bruni e Finzi (1). L'acido acetico congelava a 15°,32

(1) Gazz. Chim. It. 35, pag. 111, 1905.

e le determinazioni furono condotte molto rapidamente e prendendo ogni precauzione per evitare l'assorbimento di umidità.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle:

MISCUGLIO AL 50 %

Num.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temp. di cong.	*Osservazioni*
1	1,51	15,01°	—
2	5,2	14,52	—
3	7,6	14,38	eutectico

Alla soluzione n. 3 furono aggiunte le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso, osservando i seguenti punti di congelamento:

4	0,1166	14,16
5	0,1154	14,08
6	0,1918	14,00
7	0,1752	14,00

Avendo ripreparato poi la soluzione n. 3, aggiungemmo le seguenti quantità di acido isodesmotroposantonoso:

8	0,2848	14,34
9	0,6842	14,32
10	1,4390	14,26

I risultati dimostrano anche qui l'esistenza di un racemo parziale.

Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.

Riferiamo senz'altro i risultati ottenuti, i quali dimostrano anche qui che dalla soluzione in acetanilide non cristallizza racemo parziale, e che questo si depone invece dalla soluzione in acido acetico.

SOLUZIONE IN ACETANILIDE

Num.	*d*	*l*	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	87,6
4	50	50	88
5	45	55	90,2
6	0	100	101,4

Soluzione in acido acetico.

MISCUGLIO AL 50 %			
Num.	Conc.	Temp.	*Osservazioni*
1	17,4	13°,38	Eutectico

A questa soluzione si aggiunsero le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso:

2	0,1420	13,20
3	0,4404	12,92
4	0,5404	12,92

Acido racemo santonoso.

Furono esaminati anzitutto i punti di fusione del sistema binario: acido isodesmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso, i quali sono raccolti nella seguente tabella e dimostrano la non esistenza del racemo nei limiti della curva di fusibilità:

	QUANTITÀ ADOPERATE		PERCENTUALE		
Num.	*d*	*l*	*d*	*l*	t°
1	—	—	100	0	180°
2	0,8000	0,1800	82,7	17,3	174,2
3	0,8000	0,4482	64,1	35,9	163,8
4	0,8000	0,7064	53,2	46,8	158,2
5	0,8000	0,8186	49,5	50,5	154
6	0,8000	0,9308	45,3	53,7	156
7	0,8000	1,1443	41,2	58,8	159,8
8	—	—	0	100	180

Lo studio dello stesso sistema in acetanilide mostra invece l'esistenza del racemo intorno ai 100°:

Num.	*i*	*l*	Punto di fusione
1	100	0	101°,4
2	91	9	99,6
3	60	40	96
4	50	50	97,4
5	0	100	101,2

Chimica. — *Sui seleniuri di platino* [1]. Nota di Arnaldo Minozzi, presentata dal Socio R. Nasini.

Rössler [2] riscaldando alla temperatura di fusione dell'oro una intima mescolanza di gr. 5 di platino e di gr. 2,5 di selenio in polvere sotto uno strato di borace, ottenne una massa amorfa grigio-oscura, fragile, che alla analisi diede:

Trovato %	Calcolato per Pt Se
Pt 71,87	71,17

Anche in eccedenza di selenio (gr. 25 per gr. 1 di platino) egli ebbe la stessa sostanza.

Non ho potuto avere cognizione di altri composti fra il selenio ed il platino, perciò nella presente Nota espongo i metodi di ottenimento da me seguiti e le proprietà di due seleniuri di platino.

Sto preparando dei selencianoplatinati (alcuni dei quali vennero già determinati cristallograficamente [3]) e che formeranno oggetto di una mia prossima Nota) e dovendo dai residui della preparazione di tali composti ricavare il platino, dopo aver constatato che i seleniti in soluzione alcalina all'ebollizione non vengono ridotti dalla formaldeide, pensai di ricorrere a tale agente di riduzione per raggiungere il mio scopo.

Evaporai a b. m. la soluzione in acqua regia dei residui, ripetei l'evaporazione in presenza di eccesso di acido cloridrico, resi alcalina la soluzione acquosa con idrato sodico, indi aggiunsi della soluzione commerciale di formaldeide e portai all'ebollizione per molto tempo. Invece del platino allo stato polverulento e puro come mi attendevo di avere, ottenni un precipitato nero, fioccoso, pesante, costituito da platino e da selenio. La soluzione bruna sovrastante non conteneva più composti del platino, ma bensì una certa quantità di composti del selenio.

Per brevità non dò relazione di tutti i tentativi da me fatti per ottenere un prodotto puro, basta che stralci dal libro di laboratorio qualcuna delle tante operazioni di preparazione del perseleniuro di platino $PtSe_3$.

Alla soluzione di gr. 9,7160 di cloroplatinato potassico purissimo in un litro di acqua, contenuta in una bevuta, aggiunsi gr. 12 di anidride seleniosa ottenuta per sintesi, più 30 cm^3 di soluzione commerciale al 40 %

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Padova, maggio 1909.

(2) Zeit. anorg. Chem., *9*, pag. 31, 1895.

(3) E. Billows, Rivista di Min. e Crist. It., vol. XXXVI, 1908.

di formaldeide e 100 cm^3 di soluzione al 20 % di idrato potassico. Portai all'ebollizione per circa 6 ore, aggiungendo della soluzione al 3 % di cloruro potassico in sostituzione dell'acqua che man mano si evaporava. Dopo lunga digestione a b. m. filtrai, su filtro tarato, il precipitato nero, fioccoso, omogeneo, lo lavai con acqua bollente fino a reazione negativa di cloroione e lo essiccai a 120° fino a costanza di peso.

Peso del precipitato	Calcolato per $Pt\,Se_3$
gr. 8,6230	gr. 8,6420

cioè 99,78 %.

Il prodotto di una prova partendo da gr. 1,2145 di cloroplatinato potassico e da gr. 2 di anidride seleniosa, tenuto per più di due mesi nel vuoto su acido solforico, mi diede

Peso del precipitato	Calcolato per $Pt\,Se_3$
gr. 1,0825	gr. 1,0802

cioè 100,21 %.

Il prodotto di un'altra prova come la precedente essiccato a 100° e per due giorni in atmosfera di anidride carbonica mi diede gr. 1,0795 cioè 99,93 %.

Da un'altra prova, partendo da gr. 2,3350 di cloroplatinato e da un eccesso di anidride seleniosa, cioè gr. 6, dopo essiccazione in atmosfera di anidride carbonica, ottenni gr. 2,0690 di prodotto invece del calcolato gr. 2,0767, cioè 99,63 %.

L'essiccazione all'aria non deve esser fatta a temperatura superiore a 140°, altrimenti si ha formazione di piccole quantità di cristalli di anidride seleniosa.

Delle prove qualitative mi hanno sempre confermato nel liquido proveniente dalla filtrazione, l'assenza dei composti del platino e la presenza dei composti di selenio.

Dopo essiccazione il precipitato, se è stato ben lavato, è friabile, nero opaco, inattaccabile a freddo dall'acido cloridrico, anche concentrato. Reagisce soltanto e in modo limitato con l'acido nitrico e solforico concentrato a caldo. È perfettamente insolubile nel solfuro di carbonio bollente; si scioglie lentamente nell'acqua regia e nell'acqua di cloro, ad alta temperatura all'aria si decompone dando fumi di anidride seleniosa, il cloro secco produce il tetracloruro di selenio, l'ossigeno puro a temperature superiori di 450° reagisce vivamente trasformando tutto il selenio in anidride seleniosa e lasciando il platino allo stato spugnoso.

Dopo molte prove mi servii di questa reazione per procedere all'analisi del perseleniuro ottenuto.

Gr. 2,1605 di sostanza posta in una navicella di porcellana introdotta in un tubo da combustione, venne lentamente riscaldata prima in corrente di aria ben secca, indi al rosso vivo in corrente di ossigeno puro elettrolitico, finchè tutto il selenio erasi trasformato in anidride seleniosa.

Peso del platino spugnoso rimasto	Calcolato per $PtSe_3$
gr. 0,9893	gr. 0,9740
45,79 %	45,58 %

Trasformai il platino ottenuto in cloroplatinato ammonico.

Peso del cloroplatinato ammonico	Calcolato per $PtSe_3$
gr. 2,1885	gr. 2,2175

Da cui Pt gr. 0,9620 cioè 45,15 % del perseleniuro.

Sciolsi l'anidride seleniosa, ottenuta in bella sublimazione nel tubo a combustione, in acqua contenente del cloruro sodico e determinai il selenio con il cloridrato di idrazina, secondo Jannasch (1).

Peso del selenio	Calcolato per $PtSe_3$
gr. 1,1590	gr. 1,1865
53,18 %	54,42 %

Nel liquido proveniente da gr. 2,1605 di perseleniuro sciolto in acqua regia dopo separazione del platino allo stato di cloroplatinato potassico, dosai il selenio, seguendo il metodo classico con il bisolfito potassico.

Peso del selenio	Calcolato per $PtSe_3$
gr. 1,1675	gr. 1,1865
54,04 %	54,42 %

Da una determinazione quantitativa di platino e di selenio nel prodotto di fusione ad alta temperatura con la miscela nitrocarbonato sodico-potassico non ottenni risultati attendibili; il residuo insolubile, oltre il platino, conteneva ancora molto selenio. Una determinazione di peso specifico col metodo della boccetta mi diede $d = 7,15$.

Certamente il fatto della formazione di un simile composto tra il platino ed il selenio per via umida è abbastanza strano, e quando si ricordi che il Rössler stesso (2) per l'azione riducente dell'anidride solforosa su una soluzione acida contenente platino e tellurio dice di avere ottenuto un precipitato nero di composizione variabile, viene legittimo il dubbio che questo da me chiamato perseleniuro non sia che una accidentale mescolanza di platino e di selenio ridotto. Ma se ciò fosse l'acido nitrico diluito a caldo tras-

(1) Ber. Chem. Gesell., *31*, pag. 2377, 1898.

(2) Zeit. anorg Chem., *15*, pag. 465. 1897.

formerebbe tutto il selenio in acido selenioso, mentre soltanto l'acido nitrico concentrato (d = 1,40) a caldo l'intacca assai poco e lascia un residuo costituito da platino e selenio. L'acido solforico concentrato poi, anche a freddo, dovrebbe sciogliere tutto il selenio colorandosi in verde, invece esso rimane incolore e soltanto la reazione di Schlagdenhaufen e Pagel [1] fa riconoscere dopo parecchi giorni la presenza di piccole traccie di selenio in soluzione.

Inoltre variando le proporzioni iniziali dei composti di platino e di selenio si dovrebbe avere un precipitato di composizione variabile, ciò che finora, malgrado le prove fatte, non ho potuto constatare.

Mi pare quindi posto fuori di dubbio che il composto da me ottenuto per azione della formaldeide sulla soluzione di un cloroplatinato e di un selenito in presenza di un eccesso di un idrato alcalino, secondo la equazione di reazione

$$K_2PtCl_6 + 3SeO_2 + 8H\cdot COH + 12KOH = \\ = PtSe_3 + 6KCl + 8H\cdot CO_2K + 10H_2O$$

è il perseleniuro di platino $PtSe_3$.

Anche il Rössler notò quanto sia difficile allontanare le piccole traccie di selenio dai composti col platino riscaldandoli semplicemente all'aria in crogiuoli. Con l'ossidazione in atmosfera di ossigeno puro o con la clorurazione in corrente di cloro secco, la separazione del selenio dal platino è completa. Ma in segnito a prolungato riscaldamento alla temperatura di 140° all'aria, come ho già notato, è visibile la formazione di cristalli di anidride seleniosa dal perseleniuro di platino, e questo fatto unitamente a quello che l'acido nitrico e l'acido solforico concentrato reagisce soltanto parzialmente, mi persuase che una parte del selenio di detto composto poteva essere meno stabilmente collegata al platino, in modo da lasciare il seleniuro corrispondente al platino tetravalente.

Da prove preliminari mi accorsi che in corrente di anidride carbonica, al rosso scuro, soltanto una parte del selenio abbandonava il composto, sublimandosi sulle pareti fredde del tubo a combustione. Altre prove fatte a scopo quantitativo, seguendo le più scrupolose precauzioni per avere del perseleniuro ben secco e dell'anidride carbonica pura, mi confermarono che soltanto un terzo del selenio del perseleniuro si liberava in queste condizioni.

Gr. 4,3210 di perseleniuro, anche dopo quattro ore al rosso vivo, mi diedero gr. 3,5450 mentre il teorico per $PtSe_2$ sarebbe gr. 3,5300.

Le determinazioni di platino e di selenio, eseguite come per il perseleniuro, mi diedero i seguenti risultati:

Trovato %		Calcolato per $PtSe_2$
Pt	55,45	55,18
Se	44,10	44,82

[1] Jour. Pharm. Ch., (6), *11*, pag. 261, 1900.

Una determinazione di peso specifico, col metodo della boccetta, diede d = 7,65.

Il seleniuro platinico $Pt Se_2$ così ottenuto è una polvere nero grigiastra, di proprietà analoghe al perseleniuro, ma inattaccabile anche dall'acido nitrico a caldo.

Era interessante vedere se questo composto poteva prodursi anche per sintesi. Preparai della spugna di platino per calcinazione del cloroplatinato ammonico purissimo e del selenio ben secco per riduzione con cloridrato di idrazina dalla soluzione leggermente cloridrica di selenito sodico, mescolai intimamente gr. 0,9740 di spugna di platino con gr. 2 di selenio in una grande navicella di platino posta in un tubo a combustione e portai lentamente al rosso vivo in corrente di anidride carbonica pura, per circa sei ore. Del selenio metallico si sublimò in goccioline sulle pareti fredde del tubo ed il contenuto della navicella pesò gr. 1,7675, mentre il teorico per $Pt Se_2$ è gr. 1,7650. Il prodotto aveva i medesimi caratteri e proprietà del seleniuro ottenuto dal perseleniuro di platino. Una ulteriore aggiunta di selenio e ripetizione dell'operazione non modificò affatto il peso del composto.

Un'altra operazione partendo da gr. 0,4645 di spugna di platino e da gr. 3 di selenio mi diede gr. 0,8450 di seleniuro, mentre il teorico per $Pt Se_2$ sarebbe gr. 0,8417. L'analisi del prodotto, eseguita come per il perseleniuro, mi diede i seguenti risultati:

Trovato %		Calcolato per $Pt Se_2$
Pt	55,05	55,18
Se	44,30	44,82

Mi riprometto, se le condizioni del mio laboratorio lo permetteranno, di estendere le ricerche già iniziate sulla possibile preparazione, per via umida e per azione di riduttori, dei composti fra il solfo, selenio, e tellurio ed i metalli mercurio, argento, oro e platino.

Meteorologia. — *Le correnti aeree nei bassi strati dell'atmosfera.* Nota del dott. Filippo Eredia, presentata dal Socio E. Millosevich.

E' noto che, per studiare la frequenza delle correnti aeree in una data località, si considerano i valori che esprimono il numero di volte che sono state osservate le varie direzioni e si rappresentano con delle freccie, di data direzione, quelle direzioni che hanno il maggior valore di frequenza.

L'esame basato su tali valori estremi, è sufficiente per dedurre risultati importanti dal punto di vista climatologico delle varie località; ma poichè alcuni di tali valori possono risultare modificati dall'azione dei rilievi orografici, non sono ugualmente importanti per dedurre le leggi che regolano

la circolazione aerea in un'estesa regione collocata a piccola altitudine. Se si possedesse per ciascuna località uno studio sull'andamento diurno delle varie direzioni, si potrebbe con maggiore precisione esaminare il comportamento reale delle correnti aeree, ma tale studio, specialmente per l'Italia, è limitato a pochissime località.

Noi pensiamo che a risultati più concreti si possa arrivare esaminando l'andamento annuale delle varie direzioni, poichè in tal modo vengono considerate le correnti aeree quasi indipendentemente dalle perturbazioni causate dall'orografia della regione. Difatti, se noi riuniamo tutte le estremità delle ordinate indicanti il numero di frequenza di una data direzione per ogni mese in una determinata località, avremo la rappresentazione della variazione annuale di tale direzione. E poichè, se esistono influenze locali dovute alla orografia della regione, esse si eserciteranno quasi in modo uguale in tutto l'anno, costituiranno delle costanti che se potranno alterare il valore di frequenza spettante ai varî mesi, diminuendo o aumentando il valore delle ordinate, non eserciteranno sensibile influenza nell'andamento annuale.

Nella presente Nota applichiamo quanto sopra è stato detto all'Italia centrale ove può essere maggiormente messo in luce il comportamento dei due versanti, tirrenico e adriatico. Le frequenze delle direzioni dei venti sono state estratte dal Bollettino della Società aeronautica italiana (1).

La variazione annuale delle singole direzioni può presentare o un massimo in inverno e un minimo in estate, o un massimo in estate e un minimo in inverno, oppure due massimi in inverno in estate e due minimi nelle altre stagioni. Possono verificarsi per alcune località degli andamenti non riferibili ad alcuno dei quattro casi sopra citati e la curva che riunisce le estremità delle ordinate relative ai varî mesi può talvolta non presentare un vero andamento annuale. Ma poichè tali particolarità sono state osservate in isolate località attigue ad altre aventi un andamento determinato, si è attribuito alle prime l'andamento spettante a queste ultime.

Per dare una rappresentazione del modo come è distribuita la variazione annuale delle singole direzioni, abbiamo indicato con quattro tratteggi distinti i quattro casi che si possono presentare. Nella figura che segue sono appunto indicate le varie regioni che hanno gli andamenti sopra citati per ciascuna direzione.

Dall'esame delle rappresentazioni sopra riportate, emerge chiaramente come i due versanti tirreno e adriatico, in cui risulta divisa l'Italia centrale, hanno proprietà differenti. E difatti, mentre i venti di N, NE, E sono favoriti nell'estate lungo il versante adriatico, sono favoriti nell'inverno lungo il versante tirrenico; e mentre i venti di SW, W, NW sono favoriti in inverno

(1) Eredia F., *I venti in Italia,* Bollettino della Società Aeronautica Italiana, anni 1907, 1908, 1909.

lungo il versante dell'Adriatico e la Toscana, lo sono in estate lungo il versante del Tirreno. Adunque le condizioni atmosferiche non sono ugualmente favorevoli alle direzioni N, NE, E, SW, W, NW nei due versanti, poichè quando l'una direzione ha il massimo di frequenza in un versante, vi corrisponde nell'altro versante il minimo di frequenza.

Cerchiamo ora di interpretare tali risultati e di paragonare le nostre deduzioni con le leggi che presiedono alla circolazione aerea, diciamo così, teorica.

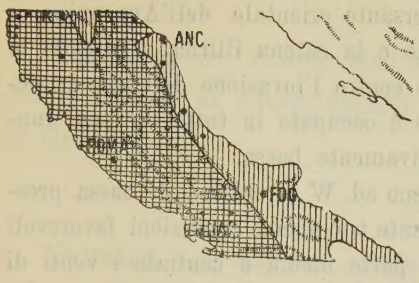
Uno studio recente sulla distribuzione della pressione barometrica nel Mediterraneo non si possiede, ma possiamo attenerci alla pregevole monografia dell'Hann (1), che quantunque riguardi osservazioni eseguite in poche località e dati anteriori al 1886, costituisce tuttavia un'ottima rappresentazione barica nella regione da noi esaminata. E ricordando inoltre quanto il De Marchi ben dice in riguardo al vento nella sua magistrale discussione sulla climatologia dell'Italia (2), possiamo avere idee concrete sulla distribuzione barometrica nella nostra regione.

Sapendo che una regione più calda diviene sede di minore pressione, la terraferma riscaldandosi maggiormente in estate, presenterà, ad altre condizioni pari, una pressione minore in confronto dei mari circostanti, e in inverno il mare raffreddandosi meno della terra ferma, presenterà una pressione minore. Tali proprietà si riscontrano nel nostro paese; e difatti esaminando le isobare dell'Hann, si deduce come dal settembre al marzo, tanto il Tirreno quanto l'Adriatico rappresentano delle aree di bassa pressione, mentre la nostra penisola rappresenta come una striscia di maggiore pressione. Nel periodo di tempo rimanente, e in ispecial modo in estate, il fenomeno contrario non si verifica così evidente, poichè allora si sovrappone il fenomeno più generale del dislivello di pressione fra l'Atlantico e il continente Eurasiatico. Infatti, nei mesi caldi, l'Atlantico settentrionale divenendo sede di una immensa area di alta pressione che si protende sulla Spagna, sulla Francia, sul Mediterraneo e sulla Germania meridionale, abbracciando le Alpi, si forma quasi un torrente di aria, che dall'Oceano si rovescia verso le regioni centrali del continente. L'Italia peninsulare è un ostacolo troppo piccolo per tale invasione; e l'area di minor pressione che dovrebbe formarsi sopra di essa per il riscaldamento del suolo viene facilmente cancellata dall'aria incalzante da W. Le Alpi e gli Appennini costituendo due barriere che attraversano quel torrente, fanno sì che l'aria si accumuli sul loro versante occidentale e settentrionale, il che si manifesta con una prossione maggiore. Il versante opposto rima-

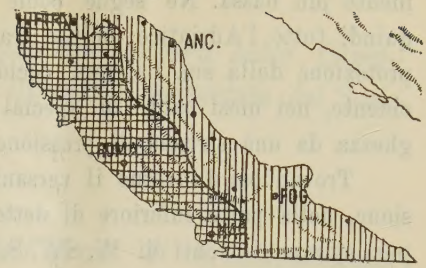
(1) Hann J., *Die Vertheilung des Luftdruches über Mittel. und Süd. Europa* Geographische Abhandlungen Herausgegeben von prof. dott. Albrech Penck in Wien. Band II, Heft. 2.

(2) De Marchi L, *Il clima d'Italia,* pp. 386-387; *La Terra,* trattato popolare di geografia universale per G. Marinelli ed altri scienziati italiani.

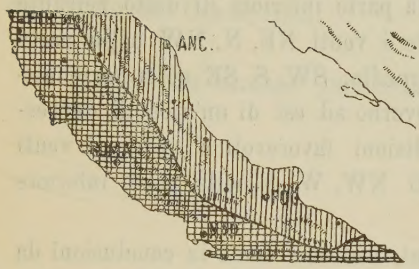
Nord



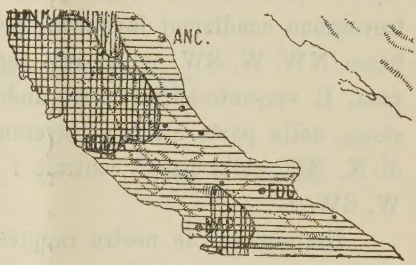
Nord-Est



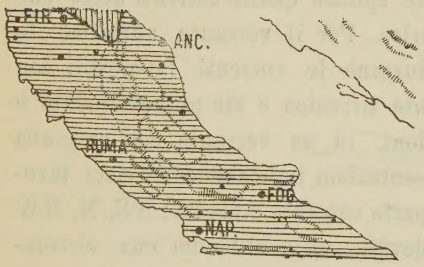
Est



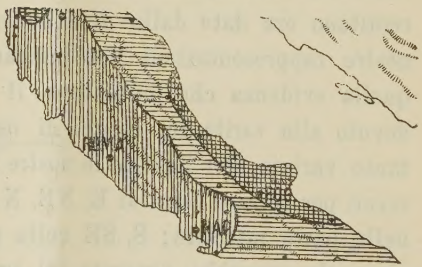
Sud-Est



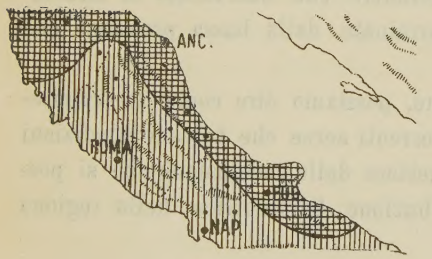
Sud



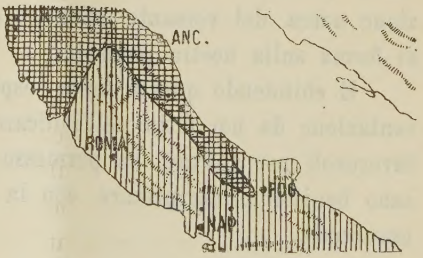
Sud-Ovest



Ovest



Nord-Ovest



Frequenza massima in inverno minima in estate

Frequenza massima in estate, minima in inverno

Frequenza massima in inverno ed estate, minima in autunno e primavera

Frequenza massima in e primavera, nima in inverno e estate

nendo invece protetto dalla barriera stessa, la pressione vi resta relativamente più bassa. Ne segue come il versante orientale dell'Appennino e quindi tutto l'Adriatico, chiuso tra questo e la catena illirica, sentendo la protezione della sua barriera occidentale contro l'invasione dell'aria da occidente, nei mesi caldi in special modo è occupato in tutta la sua lunghezza da una striscia di pressione relativamente bassa.

Trovandosi d'inverno il versante tirreno ad W di un'area di bassa pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti di W, SW, S, nella parte media e centrale i venti di SE, E, NE, N, e nella parte elevata quelli di N, NW. E trovandosi di estate, esposto verso un'area di alta pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti NE, N, NW nella parte bassa, NW, W, SW nella parte centrale e media, SW, S, SE nella parte elevata. Il versante adriatico trovandosi di inverno ad est di un'area di depressione, nella parte elevata troveranno condizioni favorevoli a spirare i venti di N, NE, nella parte centrale i venti di NW, W, e nella parte inferiore W, SW, S.

Esaminando le nostre rappresentazioni, vediamo come le conclusioni da noi emesse hanno indicato in inverno e in estate per il versante tirrenico l'esistenza di condizioni favorevoli per fare spirare quelle correnti aeree che risultano ora date dalla distribuzione barica. Per il versante adriatico le nostre rappresentazioni non indicano in inverno le correnti favorevoli con quella evidenza che presentava il versante tirrenico e ciò probabilmente è dovuto alla rarità dei luoghi di osservazioni, in un versante con orografia tanto variata. Per l'estate le nostre rappresentazioni indicano condizioni favorevoli per spirare venti di E, NE, N nella parte centrale e media; NE, N, NW nella parte inferiore; S, SE nella parte elevata, ossia abbiamo una circolazione che verrebbe generata dal trovarsi il versante adriatico ad W di una bassa pressione. Adunque possiamo concludere che nell'estate la circolazione aerea del versante adriatico è determinata dalla bassa pressione che si forma sulla nostra penisola.

E chiudendo questa breve esposizione, possiamo dire come la rappresentazione da noi fatta nell'indicare le correnti aeree che trovano condizioni favorevoli per spirare, ha permesso di emettere delle conclusioni che si possano benissimo interpretare con la distribuzione barometrica nella regione esaminata.

Fisica. — *Condizioni alle quali debbono soddisfare i sismografi per registrare l'accelerazione sismica.* Nota del dott. A. Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina*. Nota di L. Francesconi e G. Cusmano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio* (*Idrato di ditolileniodonio*). Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.